

Р- 786767

На правах рукописи

ПАЛАТНИКОВ МИХАИЛ НИКОЛАЕВИЧ

**МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ НА ОСНОВЕ  
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ И  
КЕРАМИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НИОБАТОВ-  
ТАНТАЛАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С МИКРО- И  
НАНОСТРУКТУРАМИ**

Специальность 05.17.01 – Технология неорганических веществ

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Апатиты  
2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН

**Научные консультанты:**

академик, доктор химических наук  
В.Т. Калинин

доктор физико-математических наук  
Н.В. Сидоров

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук  
В.М. Скориков

доктор технических наук  
В.А. Маслобоев

доктор физико-математических наук  
Г.Б. Стефанович

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита состоится 25 03 2011 г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 002.105.01 по специальности 05.17.01 - «Технология неорганических веществ» при Учреждении Российской академии наук Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН по адресу: 184209 г. Апатиты, Мурманская обл., Академгородок, д. 26а

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Учреждения Российской академии наук Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН

Автореферат разослан 25 01 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, к.т.н.



П.Б. Громов

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000583191

Актуальность темы

Диэлектрики формируют многие новейшие направления электроники, акусто- и оптоэлектроники, интегральной и лазерной оптики. К числу важнейших диэлектрических материалов относятся материалы на основе оксидных соединений ниобия и тантала. Важнейшими из них являются монокристаллы ниобата и танталата лития ( $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$ ) и твердые растворы (ТР) сегнетоэлектрических сложных перовскитов на основе ниобата натрия с общей формулой  $(\text{A}'_{1-x}\text{A}''_{1-x})(\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y)\text{O}_3$ .

После материалов на основе цирконата-титаната свинца важнейшими из перовскитов в практическом отношении являются ТР на основе ниобата натрия с общей формулой  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  (LNTN), обладающие уникальным сочетанием физических характеристик, которые ранее не исследовались систематически. Весьма актуален синтез ТР LNTN при высоких давлениях, что позволяет повысить степень микроднородности и увеличить диапазон взаимной растворимости компонентов ограниченных ТР.

Исследование и создание технологий оптических материалов на основе активно-нелинейных кристаллов (АНК), активированных редкоземельными элементами (РЗЭ) и сочетающих в себе одновременно активные (лазерные) и нелинейные свойства, в настоящее время является задачей большой практической значимости. Последние достижения в этой области материаловедения связаны с использованием для накачки полупроводниковых лазерных диодов на гетероструктурах и развитием технологии АНК, обладающих высокой нелинейностью и высокими порогами оптического повреждения. В то же время развитие оптики характеризуется все более ускоряющимся процессом миниатюризации рабочих элементов и заметное значение приобретают материалы на основе твердотельных периодических структур.

Так, активно-нелинейные периодические поляризованные кристаллы ниобата лития (НЛ), легированные РЗЭ, весьма перспективны для создания компактных лазеров из-за сочетания в них квазисинхронной генерации гармоник, возможности осуществления самоудвоения частоты и более сложных нелинейно-оптических процессов, например, вычитания или сложения частот. Однако, многие технологические задачи воспроизводимого формирования РДС до сих пор не решены. Весьма перспективны для практического использования также монокристаллы ниобата и танталата лития стехиометрического состава, отличающиеся низким коэрцитивным полем.

Для придания монокристаллам заданных свойств актуально исследование процессов направленного легирования путем добавления легирующей примеси в расплав, что позволяет эффективно воздействовать на состояние ансамбля собственных дефектов в кристаллах, особенности поведения в них дислокаций и сопутствующих примесей. Для монокристаллов ниобата лития, особенно для области малых концентраций легирующей добавки, объем подобных исследований совершенно недостаточен.

Традиционное материаловедение при получении монокристаллических и керамических материалов базируется на рассмотрении триады «состав-структура-свойства». Реальная же структура, сформировавшаяся к концу процесса, реализуется в твердом состоянии как микро- и наноструктура.

Таким образом, современное материаловедение должно базироваться на триаде «состав-фрактальная структура-свойства». Тип и размерность микро- и наноструктур

существеннейшим образом определяют физические характеристики твердотельных материалов. Для разработки технологий получения конструкционных, электронных и оптических материалов с заданными характеристиками весьма актуальны комплексные исследования эволюции упорядоченных и неупорядоченных микро- и наноструктур во взаимосвязи с закономерностями формирования физических свойств монокристаллов и керамики.

### **Объекты исследования**

Объектами исследования в данной работе являлись СЭ и антисегнетоэлектрические (АСЭ) керамические ТР, полученные при нормальном и высоком давлениях со структурами перовскита и псевдоильменита с общими формулами  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  ( $x = 0 \div 0.25$ ,  $y = 0 \div 1$ ),  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  (LNN) ( $x = 0 \div 0.25$ ),  $\text{NaTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  (NTN) ( $y = 0 \div 1$ ) и  $\text{LiTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  (LTN) ( $y = 0 \div 1$ ). Были исследованы номинально чистые (с различным отношением Li/Nb) и легированные (Mg, Y, Zn, B, Cu, Gd, Er, Pr, Tm, Eu, Nd, Cr, Tb, Sm) в широком диапазоне концентраций легирующей добавки монокристаллы ниобата и танталата лития (ТЛ). Монокристаллы с двойным легированием ( $\text{LiNbO}_3\text{:Gd,Mg}$ ;  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,Ta}$ ;  $\text{LiNbO}_3\text{:Gd,Cu}$ ;  $\text{LiNbO}_3\text{:Y,Mg}$ ) и ряд монокристаллических образцов ТР  $\text{LiTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  ( $y=0-0.1$ ). Кроме того, были исследованы конструкционные керамики  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , полученные по обычной керамической технологии и под воздействием концентрированных световых потоков (КСП) в оптической печи.

### **Цель работы**

Разработка оптимальных технологических подходов к получению функциональных и конструкционных материалов с принципиально новыми характеристиками для химической промышленности, электроники, акустоэлектроники, интегральной, лазерной и квантовой оптики с использованием эффектов структурного упорядочения. Комплексные исследования процессов структурного упорядочения во взаимосвязи с закономерностями формирования физических свойств керамических ТР и монокристаллов переменного состава на основе ниобатов-танталатов щелочных металлов с нано- и микроструктурами.

Для решения поставленных целей применялся комплексный подход к созданию новых твердотельных функциональных материалов на основе уже существующих технологий, начинающийся с разработки свойств исходных компонентов и методов синтеза шихты, технологических приемов получения керамических материалов и выращивания монокристаллов и заканчивающийся использованием анализа нано- и микроструктурных дефектов фрактального типа и тонких особенностей структурного упорядочения, определяющих качество физических характеристик функциональных материалов. Достижение поставленных целей осуществлялось путем последовательного решения следующих основных задач:

1. Установление особенностей механизмов многостадийного твердофазного взаимодействия и технологических режимов синтеза индивидуальных соединений ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ) и ТР LTN, LNTN, LNN и NTN, обладающих структурами псевдоильменита и перовскита. Разработка технологических режимов синтеза гранулированной шихты НЛ и ТЛ с высоким насыпным весом, позволяющей выращивать высокосовершенные номинально чистые и легированные монокристаллы для приложений в оптике с выходом близким к 100%.



2. Исследование влияния изовалентного замещения в подрешетках натрия и ниобия TP LNTN на параметры фазовых переходов (ФП), тип электрического упорядочения, величину спонтанной поляризации, электропроводность, симметрию и параметры элементарной ячейки. Технологические подходы к получению на основе СЭ TP LNTN материалов с кросс-эффектами, обладающих СЭ, суперионными (СИ) и полупроводниковыми (ПП) свойствами, во взаимосвязи с процессами упорядочения структурных единиц в катионных подрешетках.

3. Исследования влияния условий термобарической обработки на взаимную растворимость компонентов в ограниченных TP LNTN и LNN, на упорядочение структурных единиц в особых концентрационных точках, микрооднородность, структурные, микроструктурные, упругие и электрофизические параметры с целью расширения диапазона потенциальных приложений этих материалов.

4. Разработка технологических подходов к получению конструкционных керамических материалов на основе пентаоксидов тантала и ниобия, обладающих сверхвысокой стойкостью к тепловым ударам в широкой области температур, путем формирования в них микро- и наноструктур фрактального типа при обработке КСП.

5. Исследование концентрационных и термических структурных перестроек и ФП в TP LNTN, LTN и NTN с целью установления закономерностей формирования физических характеристик материалов.

6. Разработка технологических подходов к получению абсолютно бесцветных («water white») номинально чистых монокристаллов НЛ, обладающих высокой оптической однородностью и стойкостью к оптическому повреждению, широким окном оптической прозрачности. Исследование влияния легирования катионами с ионными радиусами, близкими к радиусам основных катионов ( $Li^+$  и  $Nb^{5+}$ ) и зарядами промежуточными между зарядами основных катионов ( $1 < Z < 5$ ) на упорядочение структурных единиц катионной подрешетки и оптические свойства монокристаллов НЛ с целью получения материалов с улучшенными оптическими характеристиками.

7. Разработка технологических подходов к формированию ростовой доменной структуры микронных и субмикронных размеров в монокристаллах НЛ, легированных РЗЭ, с целью получения оптических материалов с предсказуемо изменяемым или стабильным шагом регулярной доменной структуры (РДС), а также оптических материалов с однородным распределением примеси вдоль направления выращивания кристалла. Исследование процессов образования сложных наноструктур фрактального типа при неравновесной кристаллизации монокристаллов НЛ, легированных РЗЭ, во взаимосвязи с формированием физических характеристик этих оптических материалов.

8. Исследование причин неустойчивости электрофизических и оптических характеристик легированных кристаллов НЛ в практически значимой области температур (300-400К) с целью создания материалов со стабильными параметрами. Исследование диэлектрической нелинейности в моно- и полидоменных монокристаллах танталата лития (ТЛ) с целью определения условий получения устойчивого монодоменного состояния и разработки технологических режимов монодоменизации.

Работа выполнена в соответствии с планом бюджетных работ Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананасева Кольского научного центра РАН (Темы 6-2001-2538, № гос.регистрации 01.20 01 18228 (2001-2005); 6-2006-2541, № гос.регистрации 0120.0 603916 (2006-2008); 6-2009-2542, №

гос.регистрации 01200952189 (2009-2011)); грантами РФФИ № 97-03-33601-а; № 00-03-32652-а; № 03-03-32964-а; № 05-02-16224-а; № 05-03-32302-а; № 06-03-32120-а; № 07-03-12022-офи; № 09-03-00141-а; № 09-03-00189-а ; проектом INTAS № 03-51-6562 “Engineered sub-micron and nano-domain structures in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  crystals for photonic applications” (2004-2007); Президентским проектом по теме «Развитие промышленности синтетических кристаллов-диэлектриков и изделий из них» (Гос. контракт № 02.190.12.007 и договор № Д01/2004 от 1 марта 2004 г.), а также 11 проектами ОХНМ РАН и Президиума РАН.

### Научная новизна работы

1. Впервые подробно исследован сложный, многостадийный характер химических взаимодействий при синтезе как индивидуальных соединений ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ), так и ТР LNTN, NTN и LTN и определены технологические режимы синтеза шихты. Разработаны технологические подходы к получению соосажденных пентаоксидов  $\text{Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_5$  и синтезу на их основе ТР  $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$  и  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ .

2. Комплексно исследовано влияние изовалентного замещения в подрешетках щелочного металла и ниобия и тантала ТР LNTN на параметры ФП, тип электрического упорядочения, величину спонтанной поляризации, электропроводность, симметрию и параметры элементарной ячейки. При этом впервые установлено, что процессы структурного упорядочения в катийной подрешетке щелочного металла СЭ ТР LNTN ответственны за образование керамических материалов с кросс-эффектами, обладающих СЭ, СИ и ГПП свойствами.

3. Показано, что термобарическая обработка существенно влияет на взаимную растворимость компонентов в ограниченных ТР LNN и LNTN, а также на упорядочение структурных единиц в особых концентрационных точках ( $x_c = 0.125$  и  $0.25$ ), микрооднородность, структурные характеристики керамического ТР и его электрофизические параметры.

4. Впервые показано, что обработка конструкционных керамических материалов на основе пентаоксидов тантала и ниобия КСП приводит к образованию микро- и наноструктур фрактального типа, которые демпфируют тепловое расширение.

5. Впервые показано, что получение абсолютно бесцветных (water white) монокристаллов НЛ, возможно при использовании смеси шихты, синтезированной из пентаоксидов ниобия, произведенных с помощью разных экстрагентов: амидов карбоновых кислот и циклогексана.

6. Впервые установлено, что легирование монокристаллов НЛ примесными катионами с ионными радиусами, близкими к радиусам основных катионов ( $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$ ) и заряды промежуточные между зарядами основных катионов ( $1 < Z < 5$ ) в области сравнительно малых концентраций (десятые и сотые доли мас.%) позволяет получить материалы с улучшенными оптическими свойствами (в частности, обладающие пониженным эффектом фоторефракции). Показано, что существенное влияние на оптическую однородность и лазерную прочность монокристаллов оказывает способ легирования.

7. Определены технологические режимы выращивания монокристаллов с предсказуемо изменяемым или стабильным шагом микронных и субмикронных РДС, а также монокристаллов с однородным распределением примеси вдоль направления выращивания кристалла Z.

8. Впервые показано, что при неравновесной кристаллизации расплава НЛ происходит образование сложных самоорганизованных микро- и наноструктур и периодических кластерных дефектов в области масштабов  $\sim 1$  нм – 100 мкм. Наличие подобных структур оказывает весьма существенное влияние на физические характеристики материала.

9. Подробно исследованы аномалии физических свойств и неустойчивость электрофизических и оптических характеристик легированных кристаллов НЛ в практически значимой области температур (300-400К). Впервые выполнены исследования диэлектрической нелинейности в моно- и полидоменных монокристаллах ТЛ в температурной области СЭ ФП, которые позволили выяснить условия получения устойчивого монодоменного состояния, отработать и запатентовать технологические режимы монодоменизации.

### **Практическая значимость работы**

1. Отработаны технологические режимы приготовления шихты индивидуальных соединений ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ) и ТР LNTN, NTN и LTN. Разработаны и внедрены в реальное производство технологические режимы синтеза гранулированной шихты НЛ и ТЛ с высоким насыпным весом (имеются акты внедрения). Определены технологические режимы получения высокоплотных керамических образцов ТР LNTN с равномерной микроструктурой. Отработаны технологические режимы получения порошков смешанных пентаоксидов  $\text{Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_5$  (из соосажденных гидроксидов) в низкотемпературной кристаллической форме, позволяющие синтезировать ТР LNTN, LNN, NTN и LTN при более низкой температуре.

2. Установлено, что процессы структурного упорядочения в катионной подрешетке щелочного металла ТР LNTN отвечают за образование керамических материалов с кросс-эффектами, обладающих СЭ, СИ и ПП свойствами, что, в частности, служит основой для разработки позисторных материалов, работающих в средах с низким парциальным давлением кислорода.

3. Показано, что обработка конструкционных керамических материалов на основе пентаоксидов тантала и ниобия КСП приводит к образованию микро- и наноструктур фрактального типа, демпфирующих тепловое расширение. Разработаны и внедрены в реальное производство многослойные керамические контейнеры с покрытием из пентаоксида ниобия (имеются акты внедрения), обладающие сверхвысокой стойкостью к тепловым ударам в широкой области температур (0 - 1000°C). Подана заявка на патент.

4. Разработаны технологические подходы к получению абсолютно бесцветных (water white) номинально чистых монокристаллов НЛ с высокой оптической однородностью и стойкостью к оптическому повреждению, широким окном оптической прозрачности. Установлено, что легирование примесными катионами с ионными радиусами, близкими к радиусам основных катионов ( $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$ ) и заряды промежуточные между зарядами основных катионов ( $1 < Z < 5$ ) в области сравнительно малых концентраций (десятые и сотые доли мас. %) позволяет получить монокристаллы НЛ с улучшенными оптическими свойствами, в частности, обладающие пониженным эффектом фоторефракции. Монокристаллы поставляются российским и зарубежным заказчикам в рамках хозяйственных отношений (имеются акты внедрения).

5. Определены технологические режимы выращивания монокристаллов НЛ с предсказуемо изменяемым или стабильным шагом РДС, а также монокристаллов с однородным распределением примеси вдоль направления выращивания кристалла и, соответственно, отсутствием РДС.

6. Показано, что при нагреве до температуры  $T_0 \sim 340\text{K}$  монокристаллов НЛ, легированных РЗЭ и обладающих развитыми микро- и наноструктурами, величина

пьезомодуля  $d_{33}$  скачкообразно увеличивается до значений характерных для монокристалла номинально чистого кристалла НЛ. Это может служить основой для разработки процесса низкотемпературной монокристаллизации монокристаллов НЛ при их легировании определенным набором примесей.

7. Исследования диэлектрической нелинейности моно- и полидоменных монокристаллов ТЛ позволили отработать и внедрить в реальное производство эффективную технологию монокристаллизации монокристаллов ТЛ разного размера и кристаллографической ориентации. Метод запатентован (Пат. 2 382 837 РФ, МПК С30В 33/04, 29/30 (2006.01). «Способ поляризации монокристалла танталата лития») и использован при создании технологии монокристаллов ТЛ для приложений в оптике и акустоэлектронике.

#### **Личный вклад автора**

В диссертации изложены результаты работ, которые были выполнены автором в течение более 25 лет лично и в соавторстве. Личный вклад автора заключается в постановке задач, обосновании способов их осуществления, непосредственном выполнении значительной части экспериментов и формировании направления исследований, а также в проведении исследований. Автор инициировал и определял направление проведения экспериментов для работ, выполненных в соавторстве, осуществлял анализ и обобщение результатов. Основная часть научных публикаций написанных в соавторстве, написана непосредственно автором.

#### **Основные положения и результаты выносимые на защиту**

1. Механизмы многостадийного твердофазного взаимодействия и технологические режимы синтеза индивидуальных соединений ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ) и ТР LNTN, LNN, NTN и LTN. Технологические режимы синтеза гранулированной шихты НЛ и ТЛ с высоким насыпным весом. Технологические подходы к получению порошков смешанных пентаоксидов  $\text{Nb}_{2(1-y)}\text{Ta}_y\text{O}_5$ .

2. Результаты исследований влияние изовалентного замещения в катионных подрешетках ТР LNTN на параметры концентрационных и термических ФП, тип электрического упорядочения, величину спонтанной поляризации, электропроводность, симметрию и параметры элементарной ячейки с целью выбора составов с оптимальным для практических приложений набором физических характеристик. Результаты исследований влияния процессов структурного упорядочения в ТР LNTN на формирование в керамических материалах СЭ, СИ и ПП свойств. Результаты исследований влияния термобарической обработки на взаимную растворимость компонентов, микрооднородность, микроструктуру, структурные и электрофизические параметры в ограниченных ТР LNN и LNTN.

3. Результаты исследований микро- и наноструктур фрактального типа, возникающих при обработке керамических материалов на основе пентаоксидов тантала и ниобия КСП. Их взаимосвязь с изменением механизмов теплового расширения и возможностью разработки конструкционных материалов со сверхвысокой стойкостью к тепловым ударам.

4. Результаты исследований процессов получения абсолютно бесцветных («water white») номинально чистых монокристаллов НЛ с высокой оптической однородностью и стойкостью к оптическому повреждению, широким окном оптической прозрачности

при использовании шихты, синтезированной из пентаоксидов ниобия, произведенных с помощью разных экстрагентов: амидов карбоновых кислот и циклогексана.

5. Положение о том, что легирование примесными катионами с ионными радиусами, близкими к радиусам основных катионов ( $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$ ) и заряды промежуточные между зарядами основных катионов ( $1 < Z < 5$ ) в области сравнительно малых концентраций (десятые и сотые доли мас. %) позволяет получить монокристаллы НЛ обладающие пониженным эффектом фоторефракции. Оценка влияния способа легирования на лазерную прочность монокристаллов НЛ.

6. Технологические подходы к выращиванию монокристаллов НЛ с предсказуемо изменяемым или стабильным шагом РДС, а также монокристаллов с однородным распределением примеси вдоль направления выращивания кристалла и, соответственно, отсутствием РДС. Результаты исследований формирования сложных микро- и наноструктур фрактального типа и кластерных наноразмерных дефектов во взаимосвязи с формированием физических свойств НЛ. Неустойчивость электрофизических и оптических характеристик легированных кристаллов ниобата лития в практически значимой области температур (300-400K).

7. Результаты сравнительных исследований диэлектрической нелинейности моно- и полидоменных монокристаллов ТЛ, которые позволили выяснить условия получения устойчивого монодоменного состояния и разработать технологические режимы монодоменизации. Оценка степени полидоменности кристаллов методом спектроскопии КРС.

### **Апробация работы**

Материалы и результаты работы по теме диссертации докладывались более, чем на 80-ти конференциях. Основные из них приведены ниже: на Всесоюзном семинаре «Керамические конденсаторные сегнето- и пьезоэлектрические материалы» (Рига, 1986 г.), на III Всесоюзной конференции «Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов и их роль в ускорении научно-технического прогресса» (Москва) 1987 г.), на III Всесоюзной конференции по физико-химическим основам технологий сегнетоэлектрических и родственных материалов (Москва, 1988 г.), на III Всесоюзной конференции по физике сегнетоэлектриков (Ростов-на-Дону, 1989 г.), Всесоюзной конференции «Актуальные проблемы получения и применения сегнето-, пьезо-, пьезоэлектриков и родственных им материалов» (Москва, 1991), Восьмой конференции по росту кристаллов (Харьков, 1992), International symposium and exhibition “Ferro-, piezoelectric materials and their applications” (ISFEPMA-94, Moscow, 1994), XXI Съезде по спектроскопии (Звенигород, 1995), II Международной конференции “Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов” (Александров, 1995), International seminar on relaxor ferroelectrics (Dubna, 1996), III Международной конференции “Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение (Александров, 1997), International conference on solid state crystals: Single crystals growth, Characterization and Application (Zakopane, Poland, 1998), V Международной конференции “Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение” (Александров, 2001), VI международной конференции «Кристаллы: рост, реальная структура, свойства, применение» (Александров, 2003), Междисциплинарном международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO-2003, г.

Сочи), VII International Conference on Molecular spectroscopy (2003. Wroclaw, Poland), The international jubilee conference "Single crystals and their application in the XXI century – 2004 (VNIISIMS, Alexandrov, 2004), 15<sup>th</sup> International Conference on Defects in Insulating Materials (ICDIM 2004, Riga, Latvia), XI национальной конференции по росту кристаллов (НКПК-2004, Москва), 17 Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (Пенза, 2005), Всероссийской научной конференции «Оптическая спектроскопия конденсированного состояния» (ОСКС-2006, Адлер, 2006), The 8-th International Workshop on Beam Injection Assessor Microstructures in Semiconductors (BIAMS, St-Peterburg, 2006), IV Международной конференции "Материалы и покрытия в экстремальных условиях: Исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий" (МЕЕ-2006, Крым, Украина, 2006), III Всероссийской конференции Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах "ФАГРАН-2006" (2006, Воронеж), Международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (Махачкала, 2007 и 2009 г.г.), III International conference on physics of electronic materials (PHYEM'08, Kaluga, 2008), 18 Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС, Санкт-Петербург, 2008), 9<sup>th</sup> European Conference on Applications of Polar Dielectrics (ECAPD'9, Roma, 2008), IV Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (ФТТ-2009, Минск, Республика Беларусь, 2009), Third International Symposium «Micro- and nano-scale domain structuring in ferroelectrics» (Ural State University, Ekaterinburg, 2009), II Международной Самсоновской конференции "Материаловедение тугоплавких соединений" (2010. Киев, Украина) и других российских и международных конференциях.

Автор выражает глубокую благодарность научным консультантам: д.ф.-м.н. Н.В. Сидорову и академику д.х.н. В.Т. Калинникову.

Автор сердечно благодарит к.х.н. Ю.А. Серебрякова, д.т.н. В.А. Маслобоева, д.х.н. С.Ю. Стефановича, к.ф.-м.н. К.Я. Бормана, к.ф.-м.н. В. Самулениса, д.ф.-м.н. И.П. Раевского, к.ф.-м.н. Н.Ф. Евланову, к.ф.-м.н. Р.Г. Арефьеву, к.ф.-м.н. В.А. Сандлера, д.т.н. Д.В. Макарова, академика Латвийской АН д.ф.-м.н. А. Штернберга, д.ф.-м.н. В.Я. Шура, к.ф.-м.н. О.И. Запорожца, к.т.н. А.А. Фролова, а также коллектив лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН за доброжелательное внимание к работе, участие в обсуждении результатов, помощь в проведении и постановке экспериментов.

### **Публикации**

Материалы диссертации опубликованы в 85 научных статьях в рецензируемых журналах, одном обзоре, патенте, четырех монографиях. Многочисленные статьи по теме диссертации, опубликованные в сборниках и материалах различных российских и зарубежных конференций, а также тезисы докладов не входят в число перечисленных публикаций.

### **Объем и структура работы**

Работа состоит из введения, одиннадцати глав, выводов и приложений. Общий объем диссертации составляет 488 страниц, включая 287 рисунков, 45 таблиц. Список литературы содержит 465 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

---

**Во введении** дана общая характеристика работы. Обоснована актуальность проблемы. Сформулированы цель и задачи исследования. Изложены научная новизна и практическое значение полученных результатов. Приведены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** рассмотрено современное состояние вопроса – теоретические и экспериментальные исследования по синтезу шихты ниобатов и танталатов щелочных металлов, физическим свойствам ТР на основе ниобата натрия, физическим и физико-химическим свойствам и технологии монокристаллов НЛ и ТЛ, ТР на их основе. Показана высокая актуальность исследований АНК с периодическими структурами. При рассмотрении формирования свойств твердотельных материалов обоснована необходимость применения подхода, учитывающего существенный вклад в этот процесс, содержащихся в них микро- и наноструктур фрактального типа.

**Во второй главе** рассмотрены объекты и методы исследований. Описаны модернизированные способы приготовления керамических образцов по обычной керамической технологии и в условиях высоких давлений (Рис. 1), а также технологические условия выращивания монокристаллических образцов методом Чохральского (Рис. 2), обеспечивающие воспроизводимость экспериментальных результатов при исследовании различных составов.

Описаны этапы исследования образцов каждого состава. В частности, показаны особенности синтеза шихты ТР, прессования и спекания керамики при нормальном давлении, аппаратура и методика синтеза керамических образцов при высоком давлении, особенности приготовления керамических измерительных образцов.

Во второй главе описаны методы выращивания монокристаллов оксидных соединений ниобия и тантала различной кристаллографической ориентации высокой степени структурного совершенства и методики контроля качества монокристаллов. Показано, как с учетом особенностей термодинамических и теплофизических свойств монокристаллов необходимо подбирать тепловые условия, которые позволяли бы до минимума снизить влияние термоупругих напряжений в зоне послеростового отжига кристалла путем создания протяженной изотермической зоны, позволяющей устранить появление различного рода деформаций в кристалле, являющихся одной из причин образования внутренних макро- и микродефектов. Выбор тепловых условий роста различных монокристаллов и соответствующих им технологических режимов выращивания осуществлялся экспериментально. Оптимальное положение тигля в индукторе, расстояние между тиглем и активным платиновым экраном определялось опытным путем с последующим контрольным измерением осевого температурного градиента. Типичная конструкция теплового узла и график осевого температурного градиента при выращивании монокристаллов ниобата лития приведен на рисунке 2. Температурный градиент на границе раздела фаз и скорости перемещения в зависимости от длины кристалла выбирались экспериментально так, чтобы избежать условий образования концентрационного переохлаждения и, как следствие, ячеистой структуры кристалла, а также исходя из условий обеспечения плоского или слегка выпуклого в расплав фронта кристаллизации. Плоский фронт кристаллизации при условии отсутствия асимметрии теплового поля обеспечивал получение однородных по

сечению кристаллов. Особое внимание уделялось подготовке расплава перед затравливанием. С целью его гомогенизации, эффективного освобождения от газовых включений, увеличения степени однородности его структуры расплав перегревался и выдерживался при температуре значительно превышающей температуру плавления.

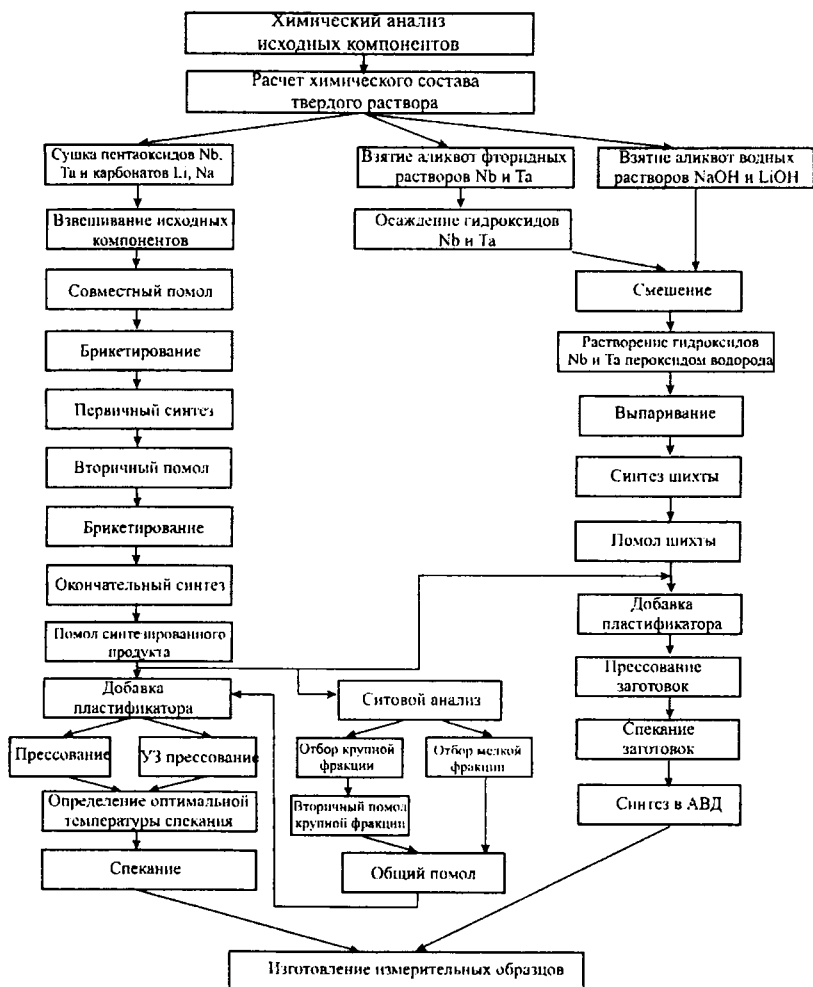


Рис. 1. Технологическая схема приготовления керамических образцов ТР с общей формулой  $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$  по обычной керамической технологии и в условиях высоких давлений.



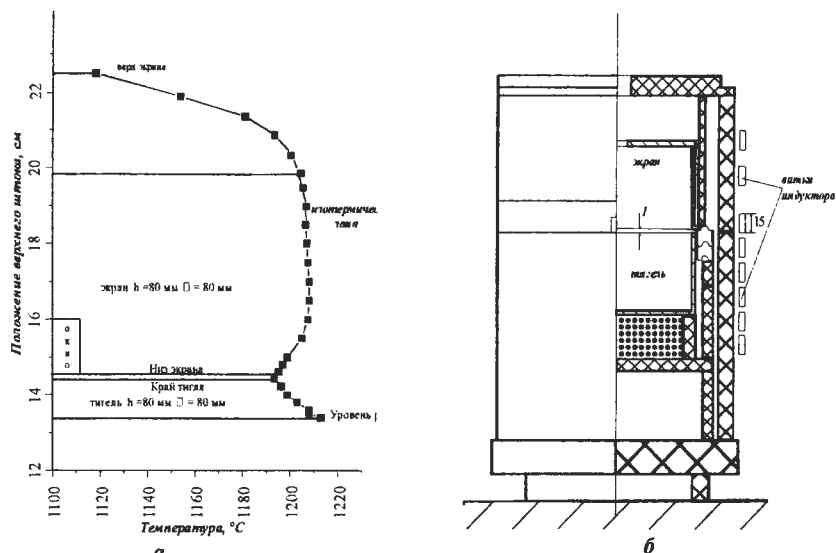


Рис. 2. Тепловые условия выращивания монокристаллов НЛ: а - осевой температурный градиент теплового узла; б - тепловой узел.

С применением вышеизложенных принципов, в частности, были разработаны и внедрены в реальное производство технологические режимы выращивания монокристаллов ниобата лития проблемных срезов ( $Y+36^\circ$ ), обеспечивающие воспроизводимое получение монокристаллов высокого структурного совершенства (имеются акты внедрения).

Во второй главе описан также комплекс методов, использованных в работе для проведения структурных и физико-химических исследований. Рентгенофазовый анализ (РФА), определение симметрии элементарной ячейки и параметров решетки по спектрам рентгеновской дифракции, термография (включая дифференциально-термический анализ (ДТА), термогравиметрический анализ (ТГА)), дифференциально-термогравиметрический анализ (ДТГА), дилатометрия, оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), зондовая микроскопия, методы акустических и электрофизических измерений. Кроме того, описаны оптические методы исследования: спектры поглощения в видимой и ИК-области, спектры КРС, а также температурные зависимости интенсивности генерации второй гармоники (ГВГ) лазерного излучения.

Описана, использованная в работе, аппаратура для рентгеновских, термографических, спектральных, нелинейно-оптических, дилатометрических, электронно-микроскопических, масс-спектрометрических и акустических исследований, зондовой и оптической микроскопии. Описаны методы изучения динамики процессов поляризации и транспорта заряда в твердых телах, исследования комплексной проводимости и комплексной диэлектрической проницаемости в широком диапазоне частот, измерительных полей и температур.

Представлены методы исследования диэлектрической нелинейности керамических ТР и монокристаллов, аппаратура для исследования комплексной диэлектрической проницаемости, адмитанса и импеданса методом анализа амплитудно-фазочастотных характеристик, методы анализа диэлектрических спектров, аппаратура и методы исследования пьезоэлектрических характеристик.

В третьей главе представлены результаты изучения процессов взаимодействия компонентов при образовании ТР в системе  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_5$  с применением методов термического анализа (ДТА, ТГА, ДТА) ИК-спектрометрического и масс-спектрометрического анализов, а также сведения о микроструктуре керамических ТР приготовленных по обычной керамической технологии, полученные методом СЭМ. Установлены механизмы твердофазного взаимодействия при синтезе индивидуальных соединений ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ) и ТР LNTN, NTN и LTN.

Установлен концентрационный интервал существования фаз со структурой перовскита в ограниченных ТР LNTN. Показано, что ТР LNTN со структурой перовскита существуют в диапазоне концентраций  $x = 0 \div 0.16$  независимо от концентрации тантала.

Подробно описаны технологические режимы синтеза как порошковой, так и гранулированной шихты НЛ и ТЛ с высоким насыпным весом.

Показано, что процессы синтеза как ТР, так и индивидуальных соединений носят сложный многостадийный характер (рис. 3-5) и сопровождаются протеканием целого ряда последовательно-параллельных химических реакций.

С целью конкретизации отдельных стадий твердофазного взаимодействия проведена обработка кинетических данных с помощью формально-кинетической процедуры методом приведенного времени. Для расчета степени превращения  $\alpha$  были использованы результаты масс-спектрометрических исследований кинетики выделения  $\text{CO}_2$  в процессе взаимодействия, выполненных в поли- и изотермических условиях. На рис. 3 а в качестве иллюстрации обработки результатов масс-спектрометрических измерений приведены политерма (1) и изотерма (2) парциального давления  $\text{CO}_2$ .

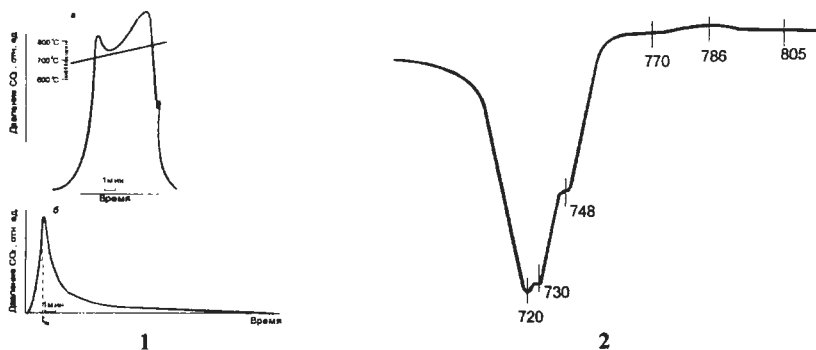


Рис. 3. (1) масс-спектрометрические исследования давления  $\text{CO}_2$  при взаимодействии в системе  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 = 1:1$ ; (2) термограмма системы  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $V_{\text{нагр}} = 5\%/ \text{мин.}$

Показано, что характерные температуры разных этапов взаимодействия в зависимости от условий проведения эксперимента (дисперсности и механоактивации смеси, скорости нагрева) могут изменяться, но сама последовательность этих этапов сохраняется. При синтезе TP LTN со структурой псевдоильменита с высоким содержанием ниобия ( $y < 0.5$ ) ход твердофазного взаимодействия существенно усложняется: возрастает роль медленных диффузионных процессов в формировании однородного TP, что связано с образованием в значительном количестве фаз  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  и  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ . Гомогенный TP образуется только после длительного прокаливания при высоких ( $\sim 1100^\circ\text{C}$ ) температурах с промежуточным помолом и перемешиванием спеков.

Ход твердофазного взаимодействия при синтезе TP LNTN со структурой перовскита протекает существенно легче, чем TP LTN со структурой псевдоильменита. Он облегчается неоднократным (до четырех раз) появлением жидкой фазы в процессе твердофазного взаимодействия. Это позволяет, несмотря на образование фаз с отношением  $\text{Na}/\text{Nb} \neq 1$  (в основном  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ ) в ряде случаев проводить синтез TP LNTN в одну стадию без промежуточного помола и перемешивания спеков. Для образования однородного TP требуется последовательное прокаливание при  $800$  и  $950^\circ\text{C}$  с промежуточным помолом и перемешиванием спеков. При  $1050^\circ\text{C}$  однородный твердый раствор образуется за  $1.5 - 2$  часа. На ход твердофазного взаимодействия оказывает влияние тип полиморфной модификации пентаоксида ниобия: при использовании низкотемпературных полиморфных модификаций твердофазное взаимодействие протекает намного интенсивней.

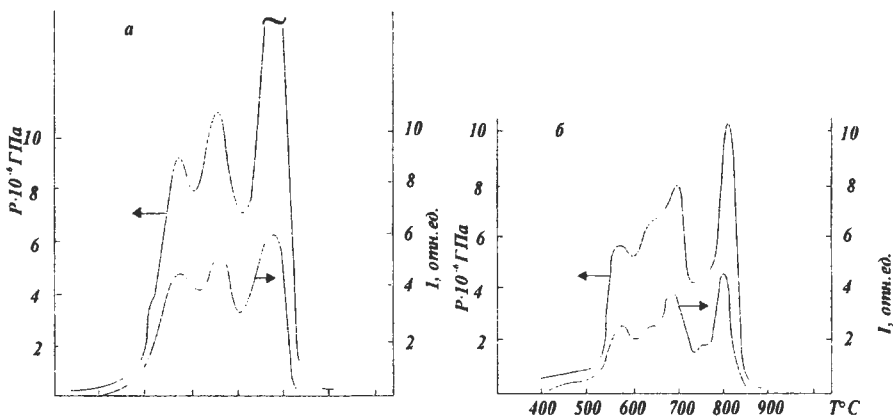


Рис. 4. Политермы давления  $\text{CO}_2$  и ионных токов в системе  $[x \cdot \text{Li}_2\text{CO}_3 + (1-x) \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3] : [y \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5 + (1-y) \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5] = 1:1$  по данным масс-спектрометрии: а –  $x = 0.12$ ,  $y = 0.5$ ; б –  $x = 0.12$ ,  $y = 0.1$ .

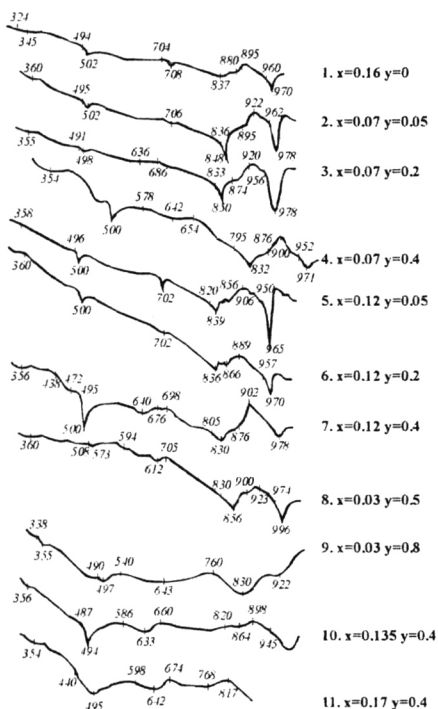


Рис. 5. Термограммы смесей  $[x \cdot \text{Li}_2\text{CO}_3 + (1-x) \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3] - [y \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5 + (1-y) \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5]$ .

В третьей главе описаны методы получения из соосаженных гидроксидов ниобия и тантала гомогенных мелкодисперсных порошков смешанных пентаоксидов с малым содержанием фтора в низкотемпературной кристаллической форме, что позволяет синтезировать TP LNTN, LTN, NTN при более низкой температуре, чем при использовании индивидуальных пентаоксидов. Определены технологические режимы получения высокоплотных керамических образцов TP LNTN и LTN с равномерной микроструктурой. Установлено, что микроструктура керамики LNTN, полученной по обычной керамической технологии, определяется не только технологическими факторами, но и, в значительной степени, положением состава TP по отношению к морфотропным областям (рис.6).

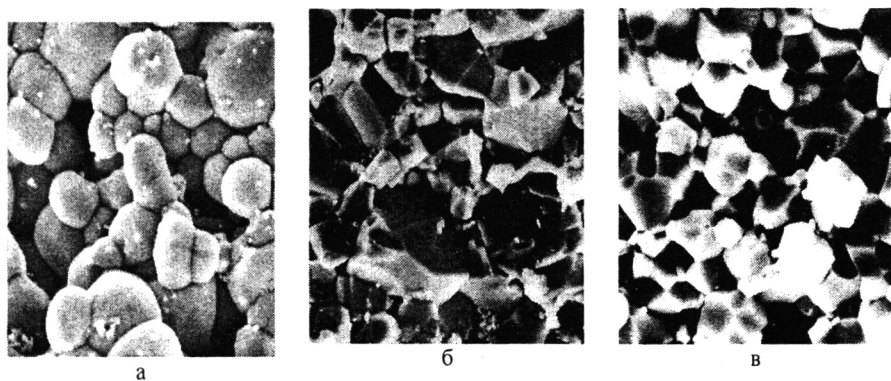


Рис. 6. Микроструктура керамики  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ : а -  $x = 0.03$ ,  $y = 0.1$ ; б -  $x = 0.12$ ,  $y = 0.3$ ; в -  $x = 0.03$ ,  $y = 0.3$ .

**В четвертой главе** исследовано влияние изовалентного замещения в подрешетках  $\text{Na}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$  СЭ и АСЭ ТР LNTN со структурой перовскита на параметры ФП (температуры и размытие ФП), тип электрического упорядочения, величину спонтанной поляризации, электропроводность, акустические, упругие и теплофизические свойства, симметрию и параметры элементарной ячейки. Экспериментально обосновано положение о том, что к ТР LNTN, относящимся к СЭ сложным перовскитам  $(\text{A}'_x\text{A}''_{1-x})(\text{B}'_y\text{B}''_{1-y})\text{O}_3$ , при условии размещения катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  по соответствующим подрешеткам, можно применить методы рассмотрения процессов позиционного упорядочения катионов, развитые для простых бинарных ТР  $(\text{B}'_x\text{B}''_{1-x})$ . При этом предполагается, что упорядочение разнородных атомов в одной подрешетке может происходить в матрице остальных атомов структуры. Для составов ТР LNTN, соответствующих особым концентрационным точкам  $x_j$ ,  $y_i$  и их окрестностям, проявляются эффекты ближнего и дальнего порядка и, соответственно, аномалии физических свойств. В ТР LNTN обнаружены морфотропные фазовые переходы (МФП), имеющие место при изменении содержания не только лития, но и тантала, что соответствует увеличению мерности морфотропной области (МО). МФП (за исключением АСЭ-СЭ МФП при малых концентрациях лития,  $x = 0.015 - 0.05$ ) имеют место вблизи особых концентрационных точек ( $x_i = 0.125$ ,  $y_i = 0.25$  и  $0.5$ ). Так, с ростом содержания тантала ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  становится чисто ромбическим при  $y = 0.25$  (при  $y < 0.25$  имеет место смесь фаз с симметрией  $\text{R3c}$  и  $\text{Pbcm}$ ), т.е. наблюдается увеличение мерности МО, если учесть, что при  $0.115 \leq x \leq 0.135$  в ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  (LNN) сосуществуют ромбическая и ромбоэдрическая СЭ фазы. ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  имеют тетрагональную форму элементарной ячейки при  $y > 0.45$  (то есть, происходит переход  $\text{Pbcm} \rightarrow \text{P4bm}$ ).

Для составов ТР из двумерной МО и ее окрестностей характерны экстремальные значения электрофизических характеристик (рис. 7). Изменение  $T_{\text{Кюри}}$  с изменением концентрации лития в ряду ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  ( $y \leq 0.2$ ) носит сложный характер, что связано с АСЭ-СЭ ( $x = 0.015 \div 0.05$ ) и СЭ-СЭ ( $0.115 < x < 0.135$ ) МО. На границе области АСЭ-СЭ МФП имеется минимум, а в СЭ-СЭ МО - максимум удельного сопротивления  $\rho$  (рис. 7 б). Увеличение  $\rho$ , вероятно, обусловлено ростом числа  $A$  – решеточных вакансий в составах из МО, являющихся акцепторными центрами, что в ТР на основе  $\text{NaNbO}_3$ , обладающих n-типом проводимости, приводит к повышению  $\rho$ . При МФП в рамках СЭ состояния для составов вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ), обладающих пониженной спонтанной деформацией, обычно имеет наибольшую величину  $\epsilon_m$  ( $\epsilon$  в максимуме зависимости ( $\epsilon(T)$ )). В СЭ ТР с понижением однородного параметра деформации  $T_{\text{Кюри}}$ ,  $P_S$  и коэрцитивное поле уменьшаются, а  $\epsilon'_{\text{комн}}$  растет.

Эти закономерности четко проявляют себя для составов на МФГ ( $x = 0.135$  и  $0.11$ ;  $y = 0 \div 0.2$ ) в виде максимумов на зависимости  $\epsilon_{\text{комн}}(x)$  (рис. 7 б), увеличением  $\epsilon_m$  и уменьшением  $T_m$ . Интенсивность движения доменных стенок под действием электрического поля определяется величиной коэрцитивного поля: чем ниже коэрцитивное поле, тем выше интенсивность их движения. Таким образом, вклад движения доменных стенок в диэлектрические потери возрастает по мере приближения к МФГ и  $\text{tg}\delta$  имеет обычно повышенное значение вблизи границ МО (рис. 7 б).

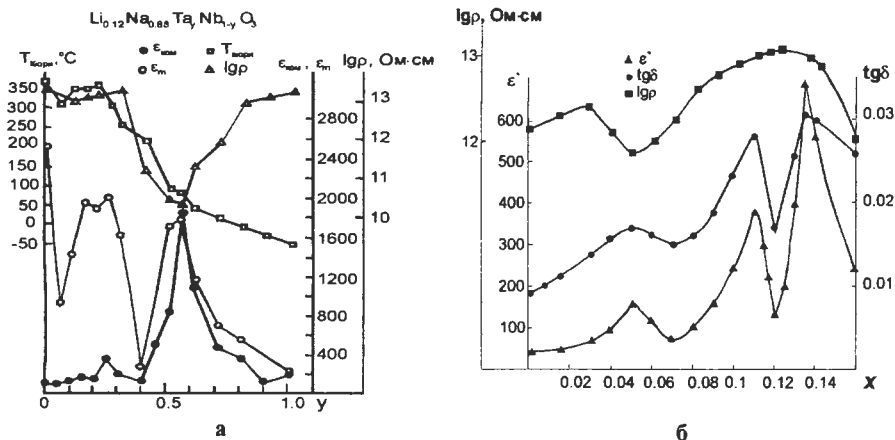


Рис. 7. Концентрационные зависимости (а)  $T_{Кюри}$ ,  $\epsilon_{комн}$ ,  $\epsilon_t$ ,  $\rho$  ТР  $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_3Nb_{1-y}O_3$ ; (б) диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_{комн}$ ),  $\epsilon_t$  и удельного сопротивления ( $\rho$ ) ТР  $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$  (293 К).

Обосновано получение материалов с кросс-эффектами, обладающих СЭ, СИ и ПП свойствами, во взаимосвязи с процессами упорядочения структурных единиц в катионных подрешетках СЭ ТР LNTN. Так, в ТР LNTN ( $x = 0.12 \div 0.13$ ) обнаружены фазовые переходы в состояние с СИ проводимостью (рис. 8 а). В области  $\sim 400 \div 460^\circ\text{C}$  в ТР  $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_3Nb_{1-y}O_3$  температурная зависимость проводимости испытывает аномалию, характерную для ФП I рода. При этом наблюдается скачок  $\sigma$ , величина которого варьирует для исследованных образцов в пределах 1÷2 порядков и резко уменьшается энергия активации проводимости (рис. 8 а). В области температур  $T < 380^\circ\text{C}$  выполняется закон Аррениуса с энергией активации 0.95-1.07 эВ, а выше  $420 \div 460^\circ\text{C}$  - с энергией активации  $0.2 \div 0.3$  эВ. Осуществление быстрого ионного транспорта объясняется кристаллохимическим упорядочением в подрешетке щелочного металла. Именно процессы структурного упорядочения в катионных подрешетках СЭ ТР LNTN обеспечивают возможность создания керамических материалов с кросс-эффектами. Так, на температурной зависимости проводимости ТР  $Li_{0.05}Na_{0.95}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ , состав которого далек от особой концентрационной точки  $x_i = 0.125$ , в интересующей области температур не обнаруживаются аномалии, характерные для СИ ФП (рис.8б). Керамических материалы с кросс-эффектами на основе ТР LNTN обладают принципиально новыми физическими характеристиками. Так, в СЭ ТР LNTN ( $x=0.12-0.13$ ), переведенных путем вакуумного отжига в ПП состояние, в области температур, близких к температуре перехода в СИ фазу, наблюдается эффект положительного температурного коэффициента сопротивления, обусловленный взаимодействием процессов электронного и ионного транспорта (рис. 9). Позисторные материалы, созданные на основе этих ТР, в отличие от традиционных позисторных материалов устойчивы к работе в средах с низким парциальным давлением кислорода.

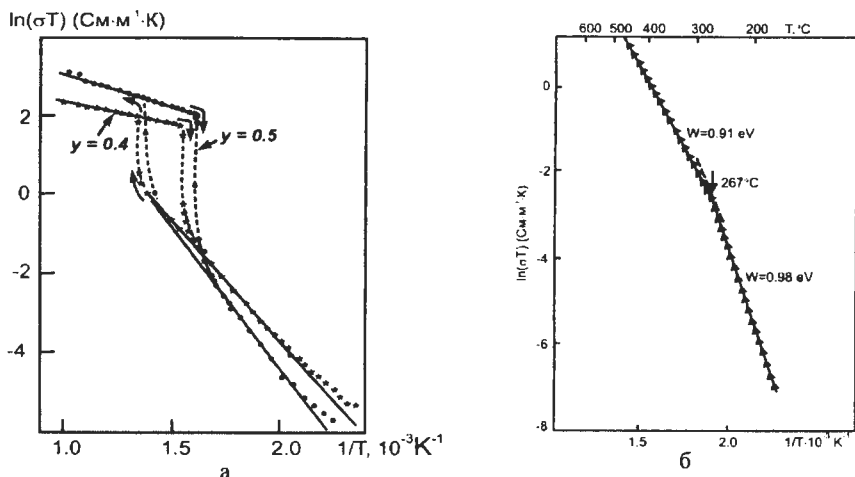


Рис. 8. Температурные зависимости проводимости (а) TP  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_\gamma\text{Nb}_{1-\gamma}\text{O}_3$ ; (б) TP  $\text{Li}_{0.05}\text{Na}_{0.95}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ .

В TP LNTN установлена возможность сосуществования в широком интервале температур нескольких полярных фаз, т.е. фазовый состав TP при  $T_{\text{комн}}$  может различаться, что обусловлено его зависимостью от термической предыстории образца. Это связано как с наличием метастабильных фаз, так и с возможностью «релаксации» низкотемпературных полярных фаз к комнатной температуре при длительной выдержке образца.

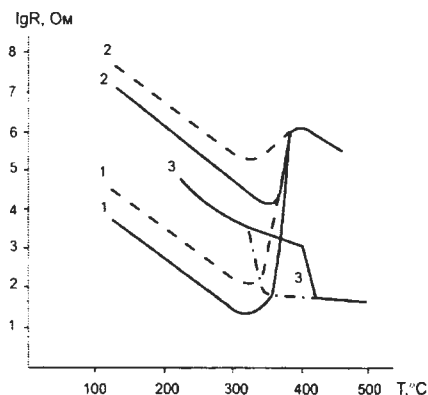


Рис. 9. Температурные зависимости сопротивления на постоянном токе образцов восстановленной в вакууме керамики  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  имеющей различную величину сопротивления при комнатной температуре, измеренные на воздухе в ходе последовательных циклов нагревания и охлаждения (1,2). Для сравнения показана температурная зависимость сопротивления невосстановленной керамики, определенная с помощью дисперсного анализа комплексного адмитанса (3). Сплошные линии – нагрев; пунктир – охлаждение.

Эти процессы четко прослеживаются, например, по температурным зависимостям коэффициента линейного термического расширения (КЛТР), рис. 10. Нелинейный характер концентрационных зависимостей свойств TP  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_\gamma\text{Nb}_{1-\gamma}\text{O}_3$  обусловлен

сложным взаимовлиянием различных причин деформации перовскитной ячейки, нарушением трансляционной инвариантности, структурными концентрационными переходами, возможностью сосуществования нескольких полярных фаз и их «релаксацией», упорядочением катионных подрешеток в особых концентрационных точках.

Впервые систематически исследованы акустические и упругие свойства твердых растворов LNTN. Показано, что акустические и упругие свойства СЭ ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$  чувствительны к искажениям структуры вещества при температурных и концентрационных структурных фазовых переходах. В ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$  наблюдаются концентрационные аномалии упругих модулей, в целом совпадающие с аномалиями различных электрофизических характеристик, соответствующих концентрационным структурным превращениям (ср. рис. 7 б и 11).

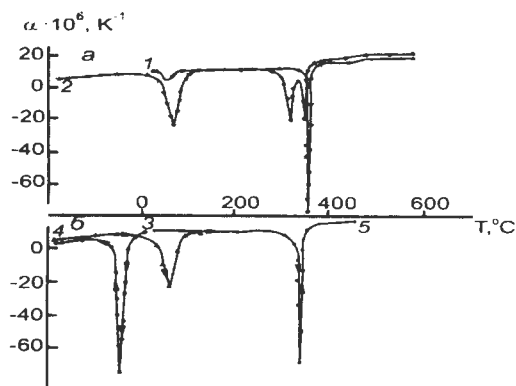


Рис. 10. Температурные зависимости КЛТР ТР  $\text{Li}_{0,08}\text{Na}_{0,92}\text{NbO}_3$ .  
1 – первое нагревание;  
2 – второе нагревание;  
3 – охлаждение;  
4 – третье нагревание;  
5 – четвертое нагревание.

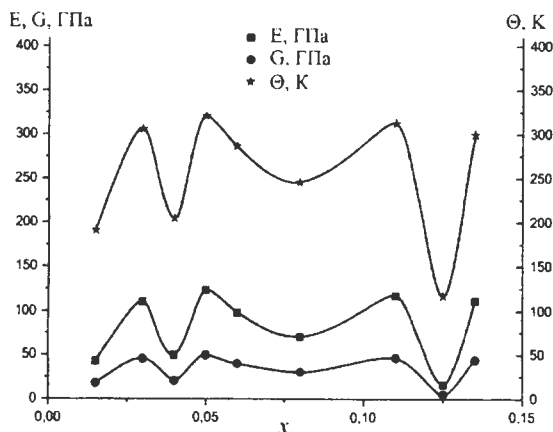


Рис. 11. Концентрационные зависимости: модуля Юнга (E), модуля сдвига (G), температуры Дебая ( $\Theta$ ) ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$  при комнатной температуре



В пятой главе описаны синтез и сравнительные исследования физических характеристик TP LNN и  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  высокого (ВД) и нормального давления (НД). Термобарическая обработка оказывает существенное влияние на взаимную растворимость компонентов в ограниченных TP LNN, условия структурного упорядочения в особых концентрационных точках, микрооднородность и электрофизические параметры. Показано, что взаимная растворимость компонентов TP LNN и  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  зависит как от температуры термобарической обработки, так и от способа синтеза исходной шихты.

Микрооднородность керамики LNN ВД зависит от температуры синтеза. Линии рентгеновского дифракционного спектра образцов, синтезированных при 1100-1300°C, размыты (рис. 12 а). Это указывает на наличие существенных внутренних напряжений, создаваемых при синтезе в условиях ВД, и малый размер областей когерентного рассеяния. При температуре синтеза выше 1500°C происходит процесс рекристаллизации, приводящий к отжигу напряжений и увеличению областей когерентного рассеяния. В результате линии рентгеновского дифракционного спектра становятся узкими и хорошо разрешаются (рис. 12 б).

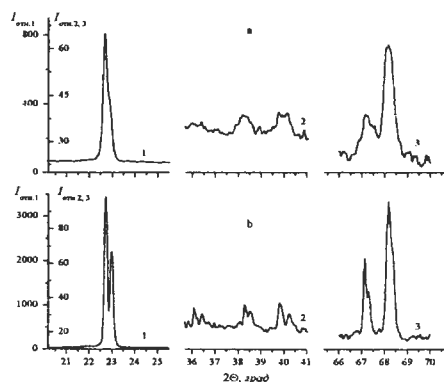


Рис. 12. Фрагменты рентгенограмм твердого раствора ВД  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$  при температуре синтеза 1100° (а) и 1500°С (б).

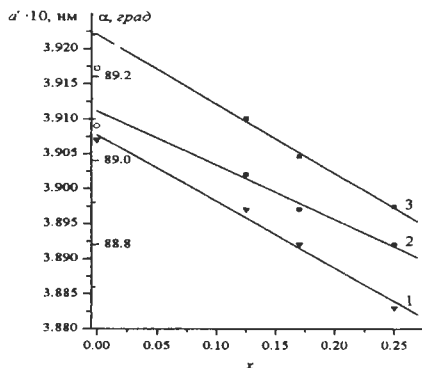


Рис. 13. Концентрационная зависимость среднего параметра приведенной ячейки P (1) и ромбоэдрической  $R_h$  (2) фаз и угла ромбоэдрического искажения  $R_h$ -фазы (3) TP LNN ВД.

При синтезе в условиях ВД область существования TP LNN со структурой перовскита существенно расширяется (до  $x=0.25$ ) по сравнению с условиями синтеза при НД ( $x \leq 0.16$ ). Таким образом, достигается особая концентрационная точка  $x_i=0.25$  ( $\text{Li}/\text{Na} = 1/3$ ).

TP  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$  ВД в основном состоит из ромбической фазы P ( $Pbcm$ ), которая при нагревании выше 900°C необратимо переходит в ромбоэдрическую модификацию Rh ( $R3c$ ) такую же, как и получающуюся при синтезе при НД. TP ВД  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{NbO}_3$  и  $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{NbO}_3$  получаются в виде смеси полиморфных модификаций

$P$  ( $Pbcm$ ) и  $R$  ( $Pcmn$ ). В области  $\sim 200$ - $600^\circ\text{C}$  ТР  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{NbO}_3$  существует в виде одной модификации  $R$ , а при  $t > 600^\circ\text{C}$  необратимо переходит в ромбоэдрическую структуру  $Rh$  ( $R3c$ ). ТР  $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{NbO}_3$  до  $500^\circ\text{C}$  существует в виде смеси двух  $P$ - и  $R$ -модификаций. Вблизи  $\sim 180^\circ\text{C}$  доля ромбической модификации  $R$  существенно возрастает, а при  $t > 500^\circ\text{C}$  смесь  $P$ - и  $R$ -модификаций также необратимо переходит в ромбоэдрическую модификацию  $Rh$  ( $R3c$ ). Таким образом, температура необратимого перехода ТР LNN в ромбоэдрическую модификацию закономерно уменьшается с ростом концентрации лития.

По межплоскостным расстояниям  $P$ - и  $Rh$ -фаз для различных составов ТР LNN определены средние параметры приведенной ячейки для  $P$ -фазы ( $a' = (V/8)^{1/3}$ ) и угол ромбоэдрического искажения  $\alpha$  для  $Rh$ -фазы. Как видно (рис. 13), найденные параметры в пределах погрешности измерений линейно убывают по мере увеличения содержания лития в ТР ВД LNN.

Керамические ТР  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{NbO}_3$  и  $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{NbO}_3$  ВД обладают высокими значениями ионной проводимости и малыми энергиями активации  $\sim 0.2$  эВ (рис. 14). Причем, состояние с СИ проводимостью наблюдается уже в области сравнительно низких температур  $T \geq 550$  К, что почти на  $150$  градусов ниже, чем в ТР LNTN НД (ср. рис. 8 а и 14).

Проведены сравнительные исследования структурных характеристик и диэлектрических свойств ( $\epsilon'$ ,  $\text{tg}\delta$ ) ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  ( $y \geq 0.7$ ), синтезированных при высоком и нормальном давлениях (ВД и НД керамика). Установлено, что ТР в паразлектрическом состоянии имеют ромбическую перовскитную структуру (пр. гр.  $Pnma$ ). Температурное и частотное поведение ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  ( $y \geq 0.7$ ) описывается в терминах микронеоднородности системы, содержащей сегнетоактивные кластеры с повышенным содержанием Nb по сравнению с матрицей. Характеристики системы кластеров зависят от способа синтеза керамики. ВД керамика имеет большую степень микрооднородности.

В области от  $200$  К до  $400$  К в ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  ( $y \geq 0.7$ ) обнаружен температурный гистерезис  $\epsilon'$ , параметры которого сильно различаются для ВД и НД керамики. Температура максимума  $\epsilon'$  на ветви охлаждения для НД керамики на  $50$ - $60$  К и для ВД керамики на  $110$  К ниже, чем на ветви нагревания (рис. 15).

Исследована микроструктура керамических образцов ТР ВД LNN и LNTN различного состава, полученных при давлении  $6$  ГПа и различной температуре синтеза. Увеличение температуры синтеза при ВД приводит к увеличению среднего размера зерен, а также появлению крупных зерен за счет перекристаллизации (рис. 16). При уменьшении содержания лития в ТР ВД LNN увеличивается способность ТР к рекристаллизации. При этом происходит рост среднего размера зерен и увеличение относительного количества крупных зерен.

Величина модуля Юнга ТР ВД  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$  и  $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{NbO}_3$ , относящихся к особым концентрационным точкам  $x_i$  ( $x_i = 0.125$  и  $0.25$ , отношение  $\text{Li}/\text{Na} = 1/7$  и  $1/3$ ) с увеличением температуры синтеза существенно возрастает, а для ТР ВД  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{NbO}_3$ , не относящегося к особым концентрационным точкам, наоборот, заметно уменьшается.

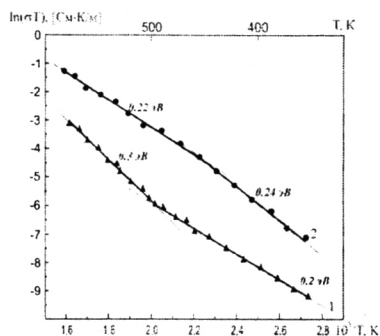


Рис. 14. Температурные зависимости проводимости СЭ ТР ВД: 1 -  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{NbO}_3$ , 2 -  $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{NbO}_3$ .

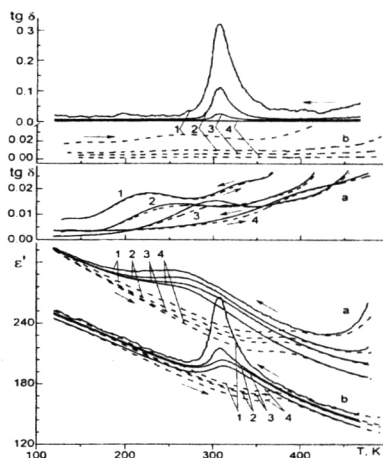


Рис. 15. Температурная зависимость  $\epsilon'$  и  $\text{tg} \delta$  для керамики  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$  ВД (а) и НД (б) (ветви охлаждения и нагревания указаны стрелками): 1 -  $10^2$  Hz, 2 -  $10^3$  Hz, 3 -  $10^4$  Hz, 4 -  $10^5$  Hz.

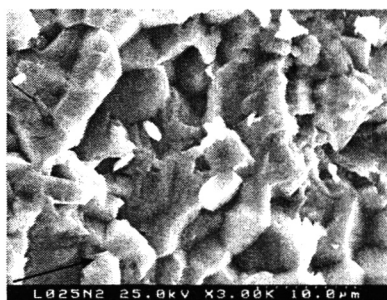
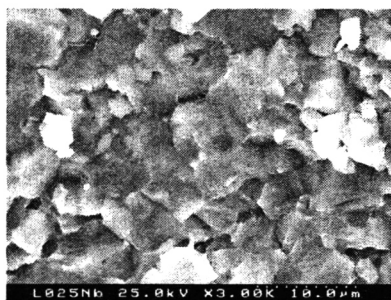


Рис. 16. Микроструктура образцов состава  $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{NbO}_3$  (6 ГПа, 3 минуты): а- температура спекания  $T=1100^\circ\text{C}$ ; б- температура спекания  $T=1500^\circ\text{C}$ .

В шестой главе описано изменение теплового расширения керамических пентаоксидов ниобия и тантала путем формирования в них микро- и наноструктур фрактального типа под воздействием КСП, а также методы получения контейнеров для химической промышленности из слоистой керамики с покрытием ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), обработанным КСП. Показано, что обработка КСП, создающими в материале

сверхнеравновесные условия, приводит к образованию микро- и наноструктур фрактального типа (рис.17) и изменению теплового расширения конструкционных керамических материалов на основе пентаоксидов тантала и ниобия.

Так, образцы пентаоксида тантала, подвергнутые воздействию КСП в оптической печи обладают областью отрицательного или близкого к нулевому теплового расширения благодаря образованию микро- и наноструктур фрактального типа (рис. 18). Тепловое расширение керамики  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  после обработки КСП в области отрицательных значений по абсолютной величине уменьшается, а кривая относительного теплового расширения становится более симметричной.

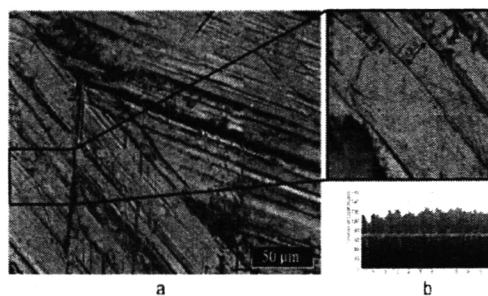


Рис. 17. Микро- и наноразмерные структуры в керамическом  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , подвергнутом воздействию КСП. Изображение получено с помощью системы анализа оптических изображений Tixomet<sup>R</sup> (а, б) и атомно-силового микроскопа Nano-R2TM (с).

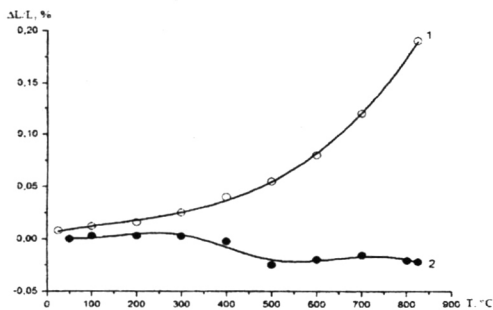


Рис. 18. Температурная зависимость относительного удлинения керамики  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ : 1 - образец керамики  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , полученный по обычной керамической технологии при обжиге до  $1425^\circ\text{C}$ ; 2 - образец керамики  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , полученный в оптической печи.

Возможность влияния на тепловое расширение позволяет разрабатывать конструкционные керамические материалы (или композиции материалов), обладающих сверхвысокой стойкостью к тепловым ударам в широкой области температур. Керамические контейнеры, изготовленные с использованием обработки КСП, внедрены в технологию монокристаллов ниобата лития (ОАО «Северные кристаллы» - операция прокаливания гидроксида и пентаоксида ниобия. Имеется акт внедрения.). Контейнеры

из слоистой керамики с организованной макроструктурой основного слоя из кварцевой керамики и двухсторонним покрытием из пентаоксида ниобия ~ в 70 - 100 раз дешевле аналогичных по объему платиновых контейнеров и могут длительное время (более 1000 циклов нагрев-охлаждение) работать при термоциклировании до 1000°C (Подана заявка на патент).

В седьмой главе проведено исследование структурного упорядочения и концентрационных ФП в ТР со структурой перовскита и псевдоильменита. Методами исследования упругих характеристик, колебательной спектроскопии, нелинейнооптических и диэлектрических измерений изучены концентрационные структурные перестройки в ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ,  $\text{NaTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ,  $\text{LiTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  при образовании как непрерывного, так и ограниченного ряда ТР. Обнаружено, что в ТР на основе ниобата натрия и ниобата лития со структурами перовскита и псевдоильменита при изовалентном замещении в подрешетках натрия и ниобия происходит изменение степени упорядочения структурных единиц катионных подрешеток в особых концентрационных точках ( $x_i = 0.125$  и  $y_i = 0.25, 0.5, 0.75$ ). При этом в ТР  $\text{LiTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ,  $\text{NaTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  и  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  при замещении в В-подрешетке концентрационные структурные перестройки наблюдаются, главным образом, в окрестностях особых концентрационных точек  $y_i = 0.25, 0.5$  и  $0.75$ , где можно предполагать наличие, главным образом, эффектов ближнего порядка. Концентрационные структурные перестройки в ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  нормального давления со структурой типа перовскита при замещении в А-подрешетке наиболее ярко выражены в окрестностях особой концентрационной точки  $x_i = 0.125$ . Здесь можно предполагать наличие эффектов не только ближнего, но и дальнего порядка. Концентрационные структурные перестройки сопровождаются весьма заметными аномалиями различных физических характеристик (рис. 7, 11, 19 и 20).

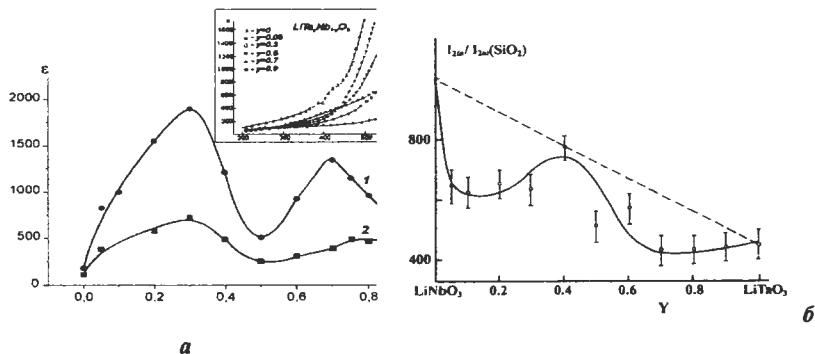


Рис. 19. Концентрационные зависимости (а) диэлектрической проницаемости ТР  $\text{LiTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  измеренные при различных температурах: 1 –  $T = 520^\circ\text{C}$ ; 2 –  $T = 470^\circ\text{C}$ . На вставке показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости некоторых составов твердых растворов  $\text{LiTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ; (б) интенсивности ГВГ ТР  $\text{LiTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ . Штриховой линией показана теоретическая кривая, соответствующая закону Вегарда.

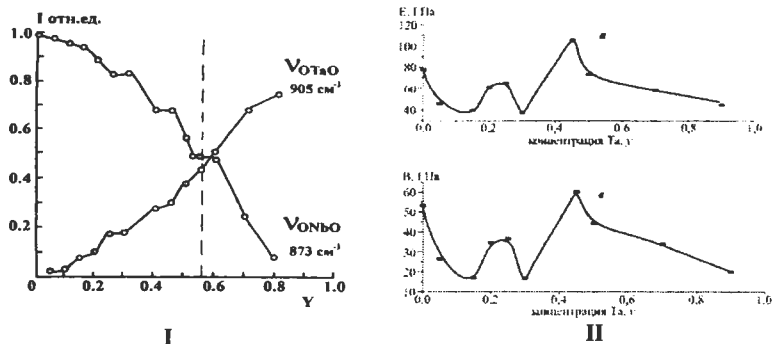


Рис. 20. Концентрационные зависимости для керамических ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_\gamma\text{Nb}_{1-\gamma}\text{O}_3$ : (I) относительных интенсивностей линий в спектре КРС, соответствующих мостиковым валентным колебаниям Nb(Ta) – O – Nb(Ta); (II) упругих характеристик: а – модуль Юнга; в – модуль всестороннего сжатия.  $T = 293 \text{ K}$ .

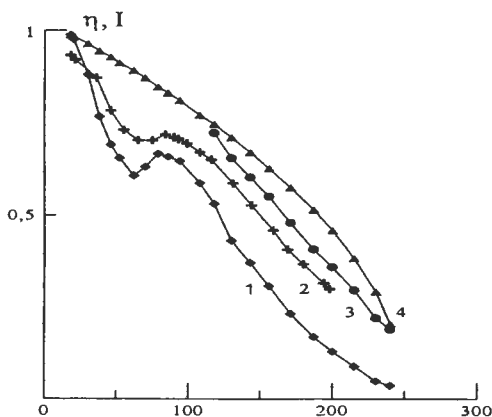


Рис. 22. Экспериментальные и расчетные зависимости температурного поведения в окрестности ФП СЭАСЭ в ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$ : 1 - интенсивности (I), линии ( $\nu=875 \text{ cm}^{-1}$ ), соответствующей МВК атомов кислорода (В-О-В) в октаэдре  $\text{BO}_6$ ; 2 - интенсивности линии  $612 \text{ cm}^{-1}$  (2), соответствующей колебаниям кислородных октаэдров; 3 – функции параметра порядка  $\eta$ , рассчитанной из экспериментальной зависимости интенсивности линии  $875 \text{ cm}^{-1}$  от температуры по формуле  $\eta \sim \sqrt{I} \sim (T_c - T)^{\beta/2}$  ( $\beta=1.6 \pm 0.4$ ); 4 – температурная зависимость параметра порядка для фазовых переходов второго рода в теории Ландау ( $\beta=1$ ).

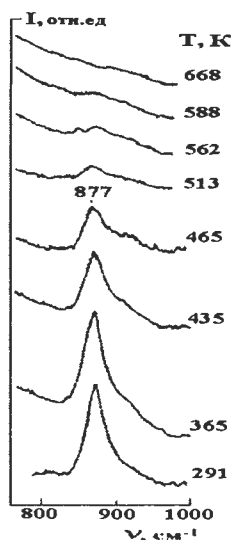


Рис. 21. Температурные изменения интенсивности линии с частотой  $877 \text{ см}^{-1}$  в спектре КРС ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$ , соответствующей МБК атомов кислорода В-О-В ( $\text{B}=\text{Nb}, \text{Ta}$ ) в октаэдре  $\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_6$ .

Нашими исследованиями впервые показано, что изучение спектров КРС в области мостиковых валентных колебаний (МБК) является весьма информативным методом исследования температурных зависимостей параметра порядка и спонтанной поляризации в широкой окрестности ФП сегнетоэлектриков в параэлектрическую (ПЭ) и АСЭ фазы (рис. 21 и 22).

Показано также, что исследование спектров КРС в области МБК применимо для изучения полярных кластеров в ПЭ фазах сегнетоэлектриков вблизи температуры перехода в неполярную фазу и особенностей дипольного упорядочения в сегнетоэлектриках с размытыми ФП в температурной области диффузного ФП.

**В восьмой главе** рассмотрены особенности получения, строения и свойств кристаллов НЛ и ТЛ, как фаз переменного состава. Разные авторы указывают

положение точки конгруэнтного плавления на фазовой диаграмме НЛ от 48,3 до 48,65 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ . Причины такого разброса далеко не однозначны. Показано, что точность определения отношения  $R(\text{Li}/\text{Nb})$  в исходной шихте, соответствующего конгруэнтно плавящемуся составу, обуславливается не только физико-химическими и термодинамическими свойствами системы, но и в значительной степени, технологическими факторами. Строго говоря, состав конгруэнтного плавления однозначно определяется лишь абсциссой дистектической точки на фазовой диаграмме системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Использование косвенных методов в значительной степени ограничивается существенной зависимостью физических свойств НЛ от степени его структурного совершенства и присутствия неконтролируемых примесей. Таким образом, могут быть получены разные результаты для различных кристаллов даже при одинаковом отношении  $R(\text{Li}/\text{Nb})$  в них. Стехиометрический состав ( $R = 1$ ) ниобата лития не соответствует концентрационной точке на фазовой диаграмме, отличающейся какими-либо особыми свойствами, а является всего лишь одним из составов в пределах области гомогенности. При переходе вдоль области гомогенности наблюдается монотонное изменение различных свойств. В ее пределах нет четко определенного состава, который бы характеризовался максимальным порядком в расположении разноименных атомов или ионов. Так, например, наши исследования зависимости интенсивности ГВГ от состава шихты НЛ в диапазоне концентраций  $[\text{Li}_2\text{O}]=45-52$  мол. %, которая фактически пропорциональна зависимости спонтанной поляризации  $P_s(\text{Li}/\text{Nb})$ , также выявили лишь монотонное возрастание  $I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ , а значит и  $P_s$  (рис. 23). При этом, характер зависимостей 2 и 3 на рис. 23 обусловлен влиянием на результаты измерений адсорбированных паров воды, а также большими размерами кристаллитов ( $L > L_{\text{coh}}$ ).

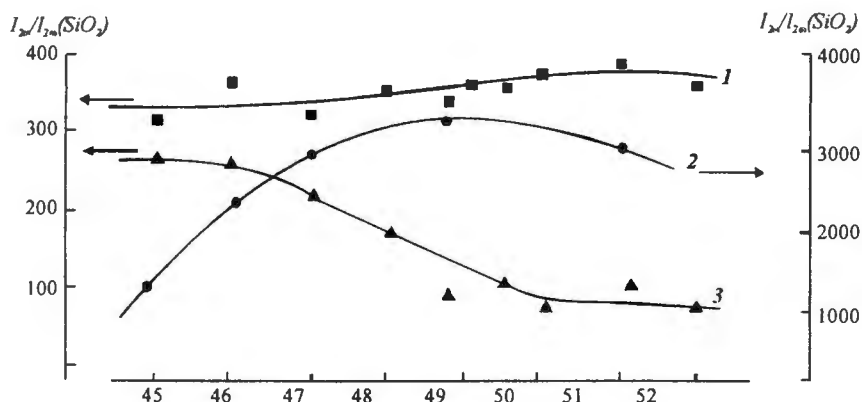


Рис. 23. Зависимость интенсивности сигнала ГВГ лазерного излучения от состава микрокристаллических порошков ниобата лития: 1 – размер частиц 4 - 5 мкм после сушки при 550°C; 2 – размер частиц 20 - 25 мкм, без сушки; 3 – размер частиц 4 - 5 мкм, без сушки.

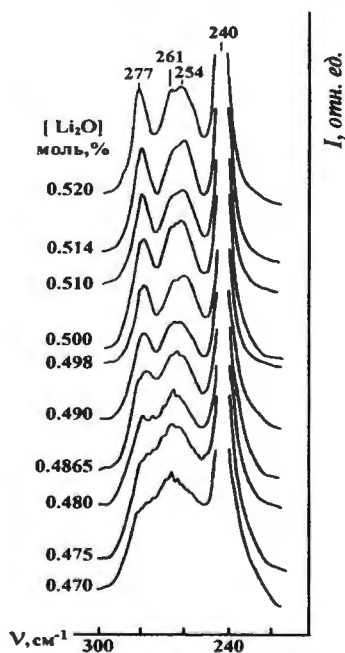


Рис. 24. Изменения в спектрах КРС керамических образцов ниобата лития в области частот полносимметричных ( $A_1$ ) фундаментальных колебаний ионов  $Li^+$  и  $Nb^{5+}$  в зависимости от химического состава.

Степень структурного совершенства фазы переменного состава НЛ должна определяться, главным образом, минимизацией количества собственных дефектов, приводящих к максимальному разупорядочению структуры (антиструктурных дефектов  $Nb_{Li}$ ). Увеличение концентрации катионов, конкурирующих с ионами ниобия за занятие литиевых позиций в решетке (например, самих ионов  $Li^+$ ), приводит к повышению степени структурного совершенства кристаллов НЛ. Причем, чтобы довести до минимума вероятность образования антиструктурных дефектов  $Nb_{Li}$ , в соответствии с фундаментальными свойствами НЛ, как фазы переменного состава, необходим некоторый избыток катионов лития по отношению к стехиометрическому составу. С



ростом отношения  $R_{Li/Nb}$  все более возрастает заполнение, позиций в структуре, присущих ионам лития, и значит все менее вероятно образование антиструктурных дефектов  $Nb_{Li}$ . Это объясняет то, что с ростом  $[Li_2O]$  вплоть до 52 мол.% происходит улучшение спектра КРС керамического НЛ, характеризующееся увеличением разрешения линий и уменьшением их полуширины, что однозначно свидетельствует о повышении степени структурного совершенства (рис. 24).

Было исследовано влияние способа приготовления исходного пентаоксида ниобия на структурное совершенство кристаллов ниобата лития разного состава и их оптические свойства. Показано, что особенности упорядочения катионной подрешетки в ниобате лития, в значительной мере, формируются уже на стадии приготовления шихты. Причем, получение абсолютно бесцветных (water white) монокристаллов, необходимых для создания сложных оптических устройств (например, параметрических генераторов света) возможно при использовании смеси шихты, синтезированной из пентаоксидов ниобия, произведенных с помощью разных экстрагентов: амидов карбоновых кислот и циклогексанола. Сравнительные исследования монокристаллов, выращенных из одного типа шихты и из смеси, показали существенно более высокую оптическую однородность и стойкость к оптическому повреждению, более широкое окно оптической прозрачности у монокристаллов, выращенных из смеси шихты, синтезированной из пентаоксидов ниобия, произведенных с помощью разных экстрагентов: амидов карбоновых кислот и циклогексанола (рис.25).

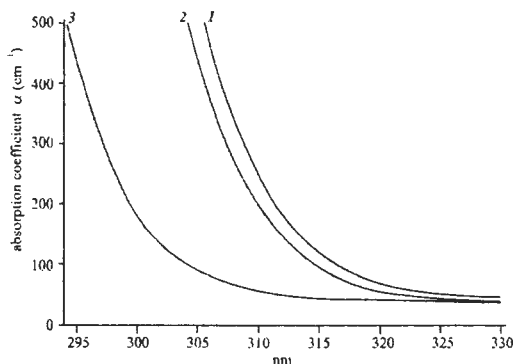
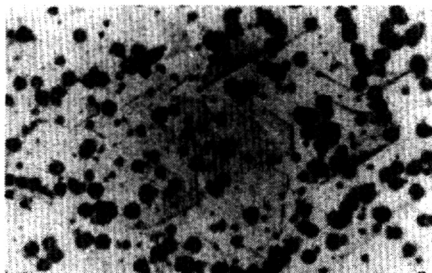
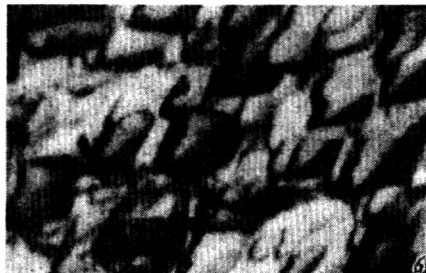


Рис. 25. Край фундаментального поглощения монокристаллов НЛ, выращенных из шихты разного генезиса: 1 – исходный пентаоксид произведен методом парового гидролиза; 2 – с использованием циклогексанола; 3 – с использованием амидов карбоновых кислот и циклогексанола.

Методами Косселя на отражение и при помощи химического травления проведено сравнительное исследование протяженных дефектов кристаллической структуры монокристаллов НЛ для акустоэлектронных приложений, выращенных методами Чохральского и Степанова. Показано, что кристаллы НЛ, выращенные методом профилированного вытягивания из расплава (метод Степанова), имеют существенно большее количество протяженных дефектов кристаллической структуры, чем монокристаллы, выращенные из расплава методом Чохральского (рис. 26).



*а*



*б*

Рис. 26. Поверхности травления монокристаллов ниобата лития: Z-поверхность монокристалла, выращенного методом Чохральского (*а*, увеличение 300) и Степанова (*б*, увеличение 500).

**В девятой главе** исследован колебательный спектр, дефектная структура и упорядочение структурных единиц катионной подрешетки монокристалла НЛ во взаимосвязи с формированием физических характеристик. Нарушения правильности в расположении катионов вдоль полярной оси кристалла НЛ, связанные с нарушением его стехиометрии и легированием малыми количествами катионов практически невозможно обнаружить дифракционными методами анализа структуры, в частности, методами рентгеноструктурного анализа, поскольку наблюдаемые дифракционные эффекты относятся к структуре элементарной ячейки и усредняются по всему кристаллу. В этой связи значительный интерес представляют исследования колебательного спектра кристаллов НЛ и ТЛ разного состава, выращенных разными способами, в частности, исследования спектра КРС в поляризованном излучении. Установлено, что в спектрах КРС НЛ наряду с основными (наиболее интенсивными) линиями, присутствуют ряд дополнительных ("лишних") слабых максимумов, не соответствующих фундаментальным колебаниям и не разрешенных правилами отбора с учетом LO-TO расщепления. Эти линии уверенно обнаруживаются в спектрах контрэнгтных кристаллов в геометрии рассеяния  $X(ZZ)Y$  и поликристаллов различной степени упорядочения, подвергнутых термической обработке при различных температурах (рис. 27). Частоты этих линий не зависят от угла между волновыми векторами фононов и полярной осью кристалла, что является косвенным подтверждением их "нефундаментальной природы". Нельзя объяснить появление "лишних" линий в спектрах КРС кристаллов НЛ нестехиометрического состава только "раскрытием" зоны Бриллюэна вследствие нарушения дефектами трансляционной инвариантности катионной подрешетки. Такое объяснение базируется на хаотическом распределении дефектов и не учитывает многих особенностей сложной внутренней структуры кристалла НЛ и особенностей распределения дефектов в ней. Нами обосновано предположение о том, что в катионной подрешетке кристаллов, с составом, отличным от стехиометрического состава, формируется упорядоченная подрешетка кластерообразных собственных и примесных дефектов. Она дает свой спектр КРС в виде малоинтенсивных ("лишних") линий, отличающийся от спектра фундаментальных колебаний. Показано, что такая подрешетка дефектов отсутствует в высокоупорядоченных кристаллах стехиометрического состава.

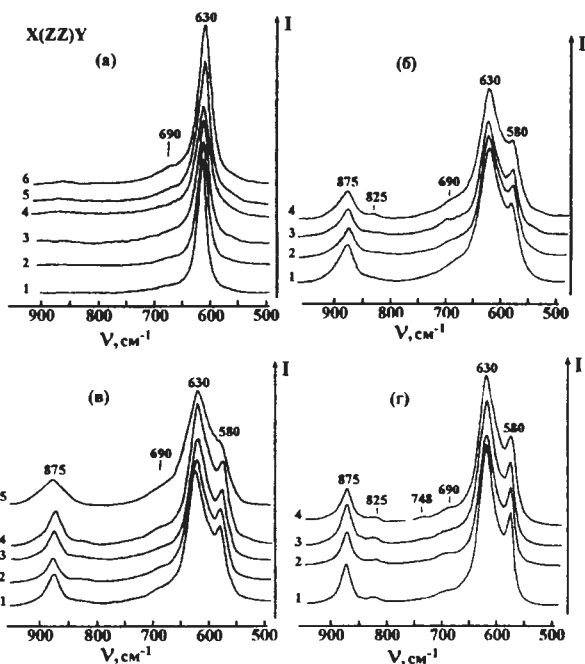


Рис. 27. Фрагменты спектров КРС, зарегистрированных при 293 К, образцов ниобата лития подвергнутых выдержке в течение 10 часов при различных температурах. 1 - 293, 2 - 973, 3 - 1073, 4 - 1173, 5 - 1273, 6 - 1373 К. а - монокристалл конгруэнтного состава. Керамические образцы: б -  $[Li_2O] = 47.5 \%$ , в - конгруэнтный состав, г - стехиометрический состав. «Лишние линии» показаны вертикальными стрелками.

В кристаллах с разупорядоченной и ангармоничной структурой, каким являются НЛ и ТЛ наблюдается сильное взаимодействие фононов, которое, наряду с уширением и уменьшением интенсивности линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, может привести к появлению новых линий в колебательном спектре вследствие образования многофононных оптических и акустических колебательных состояний. Обнаружено, что максимум в спектре КРС кристалла НЛ в области  $100-120 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю, чувствителен к тонким особенностям структурного упорядочения катионной подрешетки. Установлено, что в спектре кристалла стехиометрического состава этот максимум вообще отсутствует (рис. 28). Нами впервые показано, что отсутствие максимума в спектре может быть принято в качестве экспериментального критерия соответствия структуры кристалла НЛ структуре кристалла стехиометрического состава высокой степени совершенства.

Показано, что примесные катионы с ионными радиусами, близкими к радиусам основных катионов ( $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$ ) и заряды промежуточные между зарядами основных катионов ( $1 < Z < 5$ ) в области сравнительно малых концентраций (десятые и сотые доли мас.%) оказывают упорядочивающее воздействие на катионную подрешетку конгруэнтного кристалла НЛ. В области малых концентраций легирующей добавки ( $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$  и некоторых др.), ширина фундаментальных линий спектра КРС уменьшается по сравнению с таковой для номинально чистого монокристалла НЛ конгруэнтного состава, что свидетельствует о повышении степени структурного совершенства кристалла.

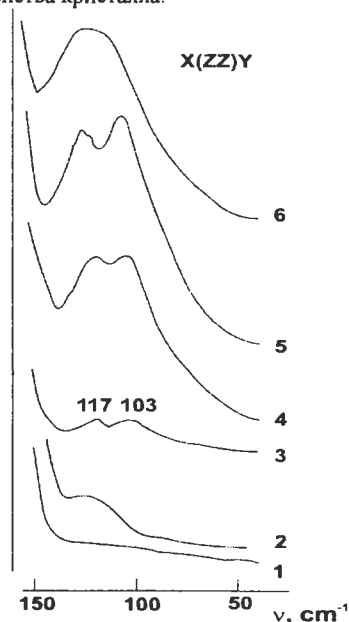


Рис. 28. Фрагменты спектров КРС монокристаллов НЛ различного химического состава в области 100-150  $\text{см}^{-1}$ . 1 - стехиометрический кристалл, выращенный методом Чохральского; 2 - кристалл, близкий по составу к стехиометрическому, выращенный методом Чохральского из под флюса  $\text{K}_2\text{O}$  ( $[\text{K}_2\text{O}] = 5$  мол. %); 3 - кристалл стехиометрического состава, легированный  $\text{Gd}^{3+}$  (0.01 мас. %); 4 - кристалл конгруэнтного состава; 5 - кристалл конгруэнтного состава, легированный  $\text{Mg}^{2+}$  (0.36 мас. %); 6 - кристалл конгруэнтного состава, легированный  $\text{Gd}^{3+}$  (0.25) и  $\text{Mg}^{2+}$  (0.75 мас. %).

При дальнейшем повышении концентрации примеси наблюдается уширение линий спектра КРС до значений, превышающих величины, характерные для номинально чистого кристалла, т.е. в области малых концентраций добавки наблюдается упорядочение кристаллической решетки, а при превышении некоторой пороговой концентрации происходит обратный процесс – разупорядочение структуры. Изменив упорядочение структурных единиц катионной подрешетки путем легирования нефоторефрактивными примесями, можно получить материалы с улучшенными оптическими свойствами, в частности, обладающие пониженным эффектом фоторефракции. Исследование фоторефрактивных свойств кристаллов НЛ показало, что при их легировании ионами  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  в определенном диапазоне концентраций, соответствующем диапазону концентраций, в котором происходит повышение структурного упорядочения в катионной подрешетке, заметно уменьшается

чувствительность кристалла к оптическому повреждению («optical damage»). Это свидетельствует об уменьшении количества заряженных структурных дефектов при увеличении степени структурного совершенства катионной подрешетки кристалла. Вследствие фоторефракции в монокристалле в месте прохождения лазерного луча происходит изменение показателя преломления, что приводит к интенсивной деполаризации лазерного излучения, отличающегося от возбуждающего лазерного излучения падающего на кристалл, как направлением распространения, так и поляризацией. Так, в геометрии рассеяния  $X(ZX)Y$  наблюдаются две интенсивные линии -  $580\text{ см}^{-1}$   $E(\text{TO})$  и  $635\text{ см}^{-1}$   $A_1(\text{TO})$ . Причем, линия  $630 - 635\text{ см}^{-1}$   $A_1(\text{TO})$  запрещена для данной геометрии рассеяния и проявляется в спектре из-за наличия эффекта фоторефракции. Интенсивность запрещенных правилами отбора линий возрастает с увеличением величины фоторефрактивного эффекта (рис. 29). Существенное влияние на оптическую однородность и лазерную прочность монокристаллов может оказывать способ легирования. Методы легирования, позволяющие достичь максимальной степени гомогенности, определяют возможность получения монокристаллов НЛ высокой степени оптической однородности и структурного совершенства, обладающих повышенной стойкостью к повреждению лазерным излучением (рис. 29 б).

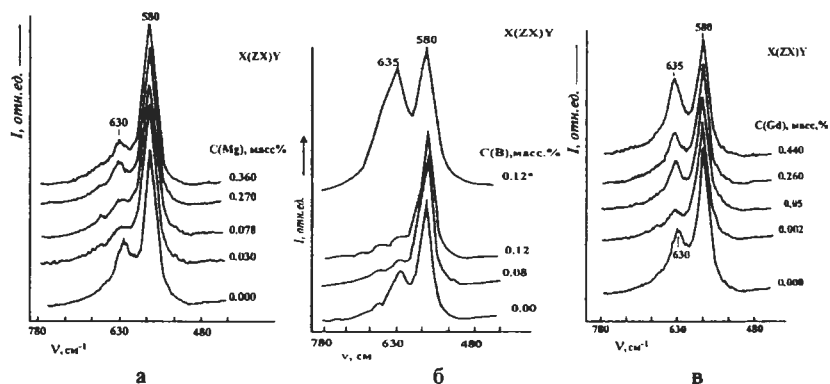


Рис. 29. Фрагменты спектров КРС в области колебаний кислородных октаэдров монокристаллов НЛ конгруэнтного состава, легированных Mg (а); В (б, \*- легирование добавлением оксида бора в шихту, остальные кривые – гомогенное легирование в реэкстракте); Gd (в).

Нефоторефрактивные примеси в НЛ могут образовывать мелкие электронные ловушки («уровни прилипания»). При этом заметно снижается фоторефрактивный эффект за счет повышения эффективности излучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей без их захвата на глубокие уровни. Эффективность такой рекомбинации, в значительной степени, определяет интенсивность люминесценции в таких легированных кристаллах (рис. 30).

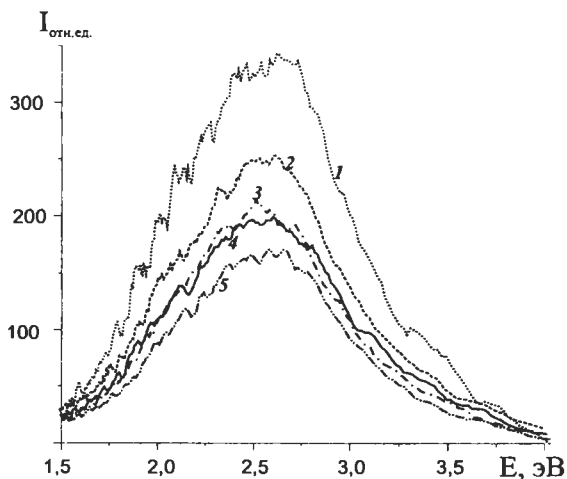


Рис. 30. Спектры катодолуминесценции номинально чистых и легированных Gd кристаллов ниобата лития: 1 - 0.05 мас.% Gd, 2 - кристалл конгруэнтного состава, 3 - кристалл стехиометрического состава, 4 - 0.4 мас.% Gd, 5 - 0.65 мас.% Gd.

Причем наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается для образца НЛ с концентрацией гадолиния  $\sim 0.05$  мас.% (рис. 30, кривая 1), в спектре КРС которого минимальна интенсивность «запрещенной» линии с частотой  $635\text{ см}^{-1}$  и, следовательно, минимальна фоторефракция (рис. 29 в). Таким образом, конгруэнтные монокристаллы, характеризующиеся более упорядоченным расположением катионов вдоль полярной оси, обладают максимальной интенсивностью люминесценции и повышенной стойкостью к оптическому повреждению. Следовательно, между упорядочением структурных единиц и состоянием электронной подсистемы кристалла наблюдается прямая существенная связь. Одной из интересных особенностей кристаллов НЛ стехиометрического состава является то, что, несмотря на существенно большее упорядочение структурных единиц катионной подрешетки по сравнению с кристаллами конгруэнтного состава, они обладают повышенным по сравнению с ними эффектом фоторефракции.

Причины этого заключаются в том, что при освещении кристалла лазерным излучением имеют место два конкурирующих процесса. С одной стороны при увеличении степени структурного совершенства в кристалле уменьшается количество заряженных дефектов и связанных с ними глубоких уровней захвата в запрещенной зоне, с другой стороны уменьшается количество мелких ловушек («уровней прилипания») и, соответственно, вероятность излучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей. Основная часть фотоэлектронов захватывается имеющимися глубокими ловушками. Следовательно, больше становятся некомпенсированные внутренние электрические поля, влияющие на показатель преломления и определяющие фоторефрактивные свойства кристалла. Этим объясняется больший эффект фоторефракции и меньшая интенсивность катодолуминесценции стехиометрического НЛ по сравнению с конгруэнтным (рис. 30, кривые 2 и 3).

Различие в способах обесцвечивания  $\gamma$ -облученных и отожженных в вакууме номинально чистых кристаллов НЛ позволило уточнить механизмы образования

точечных и электронных дефектов и предложить модель процессов, происходящих при  $\gamma$ -облучении НЛ. Установлены особенности оптического поглощения легированных  $\gamma$ -облученных монокристаллов НЛ в зависимости от дозы облучения, концентрации и типа легирующей добавки. Показано, что весьма существенное изменение оптического поглощения, наблюдаемое при  $\gamma$ -облучения монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  ( $[\text{Gd}] \sim 0.05$  мас.%), может быть использовано для дозиметрии ионизирующих излучений (рис. 31).

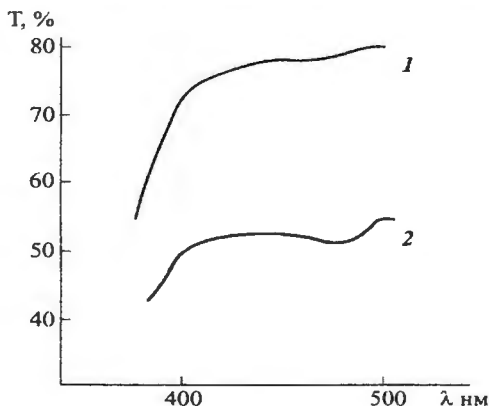


Рис. 31. Спектры оптического пропускания облученного и необлученного монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  ( $[\text{Gd}] \approx 0.05$  мас.%). 1 – необлученный, 2 – облученный дозой 5 Мрад.

Таким образом, показано, что при создании оптических материалов на основе монокристаллов НЛ и ТЛ, обладающих улучшенными характеристиками, оптимален подход, основанный на модифицировании существующих структур. Методы, основанные на изменении упорядочения структурных единиц катионной подрешетки, являются особенно актуальными, поскольку материалы с качественно новыми свойствами можно создавать на основе уже существующих технологий.

В десятой главе приведены результаты исследований концентрационных зависимостей физических и физико-химических характеристик легированных монокристаллов НЛ, а также позиций легирующих катионов в структуре. Сравнительно легкое внедрение примесных ионов в структуру кристаллов НЛ и ТЛ из расплава возможно вследствие большой подвижности ионов лития в кристалле при температурах вблизи точки плавления, когда амплитуда их колебаний достаточно велика. С целью изучения особенностей локализации РЗЭ в структуре НЛ в одинаковых условиях методом Чохральского выращены серии монокристаллов НЛ, легированных Er, Tb, Gd, Dy, Pr, Tm, Nd в широком диапазоне концентраций. Определены коэффициенты распределения РЗЭ, исследованы концентрационные зависимости структурных, физико-химических и сегнетоэлектрических характеристик (рис. 32 и 33).

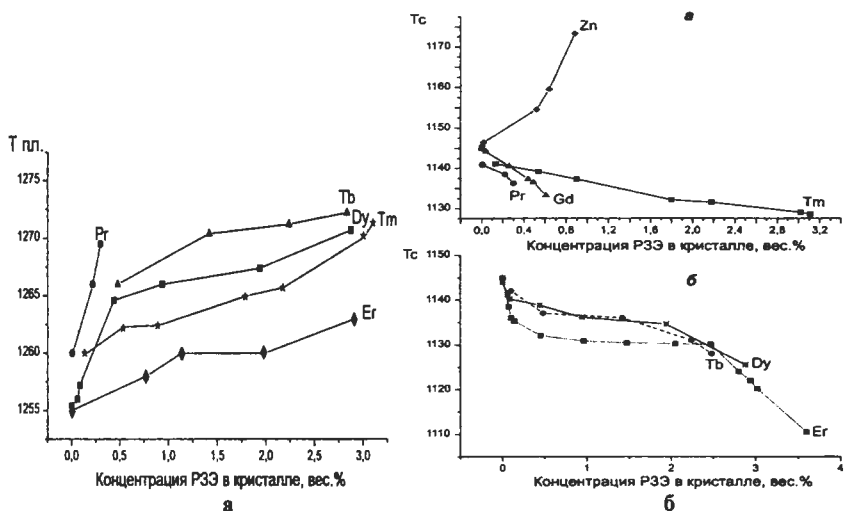


Рис. 32. Зависимость температуры плавления (а) и температуры Кюри (б) в монокристаллах НЛ от концентрации РЗЭ и цинка в расплаве.

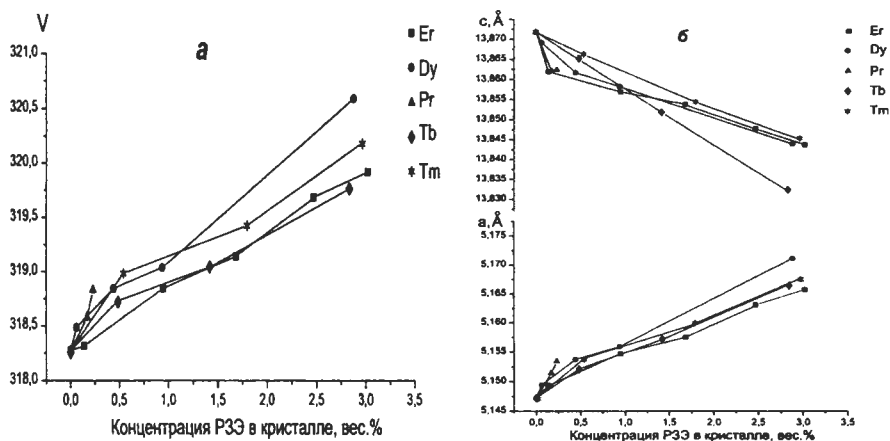


Рис. 33. Зависимость объема (а) и параметров (б) элементарной ячейки монокристаллов НЛ от концентрации РЗЭ в кристалле.

Показано, что вид примесных центров в кристалле НЛ зависит не только от заряда и радиуса легирующего катиона, но и концентрации легирующей добавки. Методы чувствительные к локальному окружению катиона дают возможность определить



количество неэквивалентных примесных центров и их симметрию. Легирование трехвалентной примесью, вероятнее всего, должно приводить к замещению в литиевой и ниобиевой подрешетках, так что образуются соседние зарядосбалансированные пары в смежных Li- и Nb-положениях. Это подтверждают наши исследования ЭПР монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ : ионы  $\text{Gd}^{3+}$  занимают в решетке ниобата лития два физически неэквивалентных положения, магниторезонансные параметры которых различаются не слишком значительно.

При легировании кристаллов ниобата лития вид концентрационных зависимостей свойств будет определяться валентностью примеси и позициями примесных катионов в решетке, а, как следствие, количеством и позициями катионных вакансий. Вид таких зависимостей, например, температуры Кюри может, в известной степени, служить индикатором позиции примесных дефектов в решетке. Основным фактором, влияющим на вид концентрационных зависимостей  $T_c$  в легированных кристаллах НЛ, по крайней мере в области сравнительно малых концентраций легирующей добавки, являются позиции примесных катионов в структуре, определяющие степень структурного совершенства катионной подрешетки. Если в структуре НЛ примесные катионы с зарядом  $1 < Z < 5$  занимают преимущественно позиции ионов лития идеальной структуры и вытесняют находящиеся там избыточные ионы ниобия – антиструктурные дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , то структура такого кристалла будет упорядочиваться, а температура Кюри повышаться. Наоборот,  $T_c$  будет понижаться, если примесь разупорядочивает структуру кристалла, замещая ионы ниобия. При введении нескольких примесей в структуру возможна компенсация упорядочивающего и разупорядочивающего механизмов, т. е. по отношению к  $T_c$  наблюдается аддитивность воздействия примеси. Таким образом, в области сравнительно малых концентраций вид концентрационной зависимости  $T_c$  является сравнительно простым косвенным индикатором позиции примесного катиона в структуре НЛ. В более широком диапазоне концентраций легирующей добавки взаимосвязь  $T_c$  с типом дефектной структуры является более сложной и не определяется только позициями примесных катионов, количеством и позициями катионных вакансий, хотя это вклад и является, по-видимому, весьма значительным. В этом случае дефектная структура кристаллов НЛ при легировании и, соответственно, вид концентрационных зависимостей  $T_c$  зависит от большего количества факторов: не только от валентности примеси, ее позиций в катионной подрешетке, количества и позиций катионных вакансий, но и от взаимозамещений катионов базовой структуры и типа сложных кластеров (неоднородностей плотности), возникающих из-за неправильного (по сравнению с идеальной структурой) чередования основных катионов и присутствия легирующих катионов. Так, по спектрам КРС в области частот МБК Nb-O-Nb показано, что номинально чистые и относительно слабо легированные кристаллы ниобата лития в пределах области гомогенности обнаруживают одномодовое поведение рис. 34, кривые 2-5).

Одномодовое поведение легированных кристаллов ниобата лития проявляется именно при тех малых концентрациях легирующих добавок, которые оказывают упорядочивающее воздействие на катионную подрешетку конгруэнтного кристалла. В случае сравнительно высоких концентраций легирующих добавок кристалл ниобата лития обнаруживает двухмодовое поведение (рис. 34, кривая 1). Такая ситуация возможна при неодинаковом расположении одноименных катионов в кислородных октаэдрах вследствие кластеризации основных и примесных ионов в катионной подрешетке.

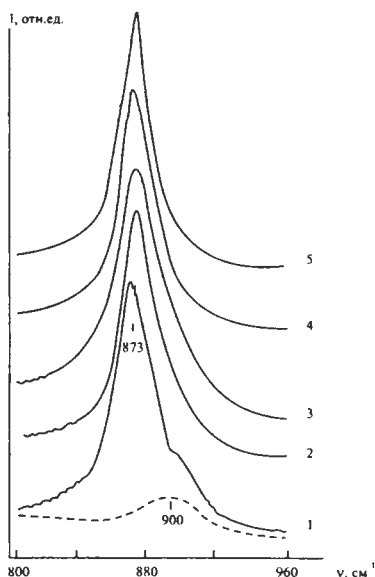


Рис. 34. Спектры КРС монокристаллов НЛ различного состава в области частот МВК Nb-O-Nb: 1 – Er (3.02), 2 – Zn (0.1), 3 – В (0.12 вес. %), 4 – конгруэнтный состав (нелегированный), 5 – стехиометрический состав (нелегированный).

С использованием метода ДТА получены экспериментальные зависимости  $T_c$  номинально чистых НЛ и ТЛ в широком диапазоне отношений Li/Nb(Ta) в пределах области гомогенности. Зависимости аппроксимированы полиномами, что позволяет, определив  $T_c$ , рассчитывать отношение Li/Nb(Ta) в исходной шихте и номинально чистых кристаллах НЛ и ТЛ. Такой контроль состава НЛ и ТЛ необходим в технологии монокристаллов.

В одиннадцатой главе описаны особенности получения ростовых доменных микро- и наноструктур, процессы самоорганизации в монокристаллах, электрофизические и спектральные характеристики номинально чистых и легированных монокристаллов ниобата и танталата лития, выращенных в различных условиях. Для управления ростом кристаллов применены естественные для процесса изменения параметров: скорости вращения и перемещения кристалла, градиентов температуры в расплаве и ростовой зоне, а также различных сочетаний этих параметров. Для управления использованы низкоэнергетические воздействия, имея в виду возможность небольших (периодических или непрерывных) изменений энергии системы, находящейся в неравновесном, но в различной степени близком к равновесному состоянию. Существующие в настоящее время представления в большинстве случаев позволяют лишь описать структуру реальных кристаллов и высказать предположения о причинах формирования тех или иных дефектов. Для решения задачи определения условий роста в реальном времени, при которых дефекты не будут образовываться или будут образовываться в необходимых количествах и заданной конфигурации, научные предпосылки только формируются. В связи с этим остаются актуальными экспериментальные исследования, результаты которых и составляют в настоящее время основу теоретических расчетов.

Показаны особенности процессов образования регулярной доменной структуры (РДС) (рис. 35) в легированных РЗЭ монокристаллах НЛ в зависимости от условий выращивания.

Сравнительные исследования доменной структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , легированных РЗЭ и выращенных в различных ростовых режимах, впервые позволили сформулировать принципы и предложить технологические условия выращивания:

1) монокристаллов ниобата лития, выращенных вдоль кристаллографического направления Z в существенно нестационарных тепловых условиях с неоднородным распределением примеси и, соответственно, с предсказуемо изменяемым (рис. 36 а) или стабильным шагом регулярной доменной структуры (РДС), рис. 35 и 36 б;

2) легированных монокристаллов ниобата лития, выращенных вдоль кристаллографического направления Z в стационарных тепловых условиях, приводящих к однородному распределению примеси вдоль направления выращивания кристалла и, соответственно, отсутствию РДС (рис. 36 в).

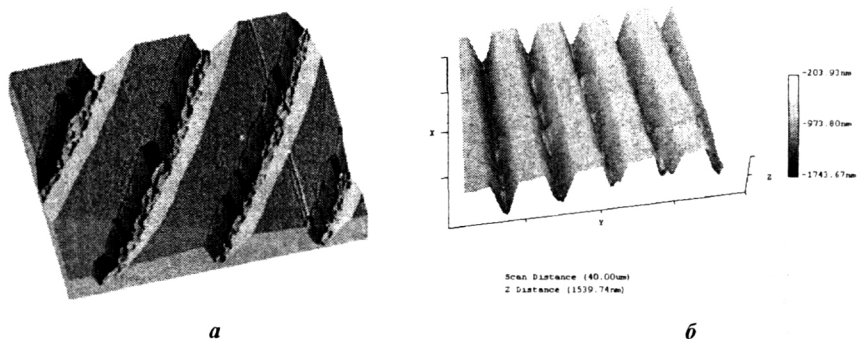


Рис. 35. Изображение РДС: а-(размер  $11.5 \times 10$  мкм, размах высот 700 нм) в кристалле  $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$  (0.44 мас. %), полученное при помощи атомно-силового микроскопа СММ-2000; б - в кристалле  $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$  (2.71 мас. %), полученное при помощи атомно-силового микроскопа Nano-R.

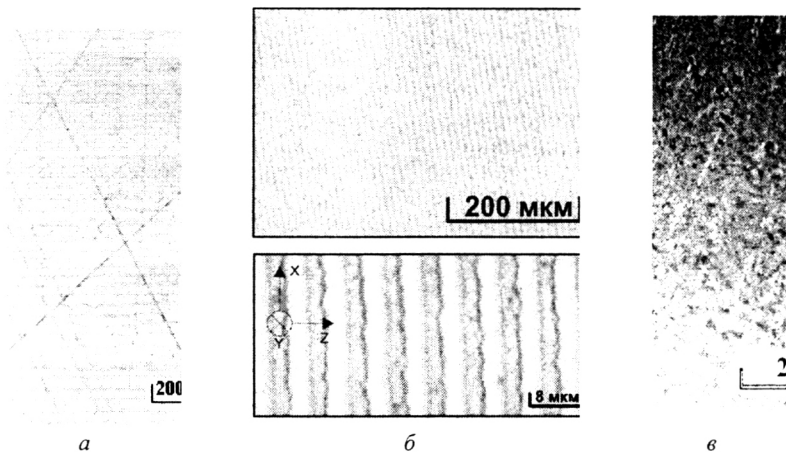


Рис. 36. РДС, характерная для кристаллов НЛ: а - легированных ПЗЭ ( $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$  ( $[\text{Gd}]=0.44$  мас. %) и выращенных в сильно нестационарных условиях (период РДС существенно возрастает по мере понижения уровня расплава); б - легированных ПЗЭ ( $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ ,  $[\text{Gd}]=0.44$  мас. %) и выращенных в нестационарных условиях (период РДС не изменяется по мере понижения уровня расплава); в - легированных ПЗЭ ( $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$  ( $[\text{Gd}]=0.52$  мас. %) и выращенных в стационарных условиях (однородное распределение примеси вдоль направления выращивания кристалла и отсутствие РДС).

В частности, удалось получить кристалл ( $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ ,  $[\text{Gd}]=0.44$  мас. %) с РДС, период которой по всей длине кристалла почти не отличается от расчетного значения ( $\Lambda = 7.7 \text{ }\mu\text{m}$ ) и остается практически неизменным на протяжении десятков миллиметров вдоль оси роста кристалла (рис. 35а и 36 б, таблица).

Таблица.

Статистика линейных измерений вдоль оси роста Z в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$   $[\text{Gd}]=0.44$  мас. %, выращенного в нестационарных условиях, период РДС которого практически не изменяется по мере понижения уровня расплава.

Участок измерений в mm от конуса	Длина RDS, $\mu\text{m}$	Средний период RDS $\Lambda$ , $\mu\text{m}$	Доверительный интервал	Нестабильность периода (относительная точность), %
10	510	7,84	0,11	1,42
20	513	7,86	0,19	1,49
27	649	7,82	0,11	1,41
30	254	7,93	0,023	0,28

Кроме того, впервые были установлены условия формирования периодических доменных структур в легированных редкоземельными элементами монокристаллах ниобата лития в плоскости, перпендикулярной оси выращивания. В нестационарных условиях гравитационная конвекция вызывает неосесимметричные течения в расплаве, в результате чего в центре и на периферии толщина теплового, а также концентрационного пограничного слоя различна. Чем меньше толщина пограничного слоя, тем быстрее кратковременные периодические осцилляции температуры вблизи границы кристалл - расплав приводят к изменениям скорости роста в пограничном слое и модуляции концентрации легирующей примеси. Как следствие, в плоскости, перпендикулярной оси выращивания, формируется регулярная доменная структура с периодом, уменьшающимся от центра к краю кристалла (рис. 37).

Впервые показано, что при неравновесной кристаллизации гомогенного расплава НЛ в результате процессов самоорганизации происходит образование сложных неравновесных микро- и наноструктур, не вполне точно пространственно воспроизводимых от эксперимента к эксперименту. В частности, в сильно легированных РЗЭ монокристаллах НЛ происходит образование самоподобных доменных микроструктур фрактального типа, пространственно ориентированных вдоль трех Y-направлений гексагональной кристаллографической установки (рис. 38). Такая пространственная самоорганизация доменов связана, по-видимому, с закреплением (пиннингом) доменных стенок на дефектах, возникающих при неравновесной кристаллизации легированного расплава, градиентах распределения примеси, а также дислокациях, расположение которых в целом повторяет в соответствии с принципом Кюри симметрию монокристалла НЛ.

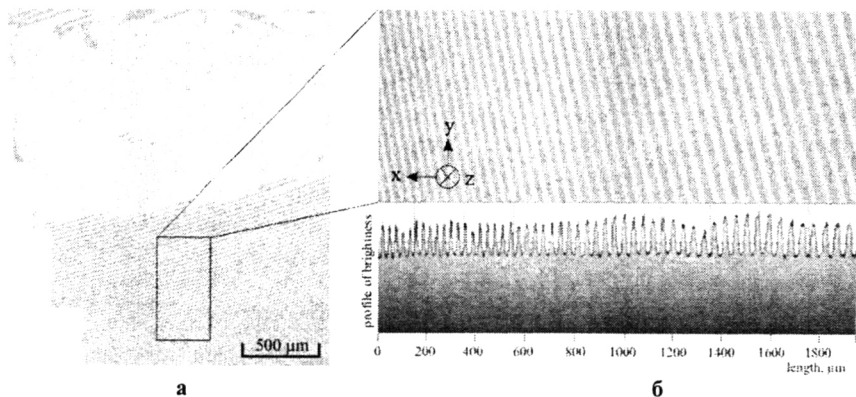


Рис. 37. РДС кристаллов НЛ, легированных РЗЭ ( $\text{LiNbO}_3: \text{Gd}$ ,  $[\text{Gd}] = 0.44 \text{ мас. \%}$ ), в плоскости, перпендикулярной оси роста: а - панорама; б - РДС на периферии пластины.

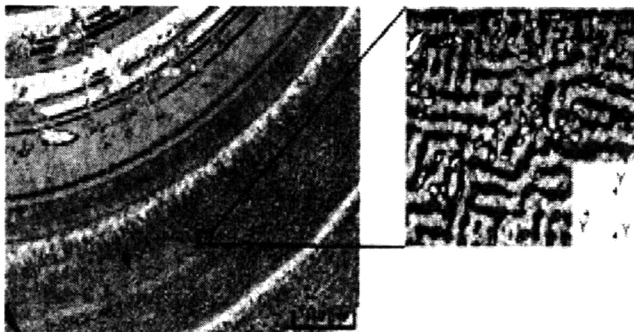


Рис. 38. Самоподобные доменные микроструктуры фрактального типа: пространственно ориентированные вдоль трех  $Y$ -направлений гексагональной кристаллографической установки в плоскости  $Z$  монокристалла НЛ, легированного  $\text{Tm}$ ,  $[\text{Tm}] = 1.8 \text{ мас. \%}$ ;

Выполнен анализ доменных конфигураций, изображение которых было получено с помощью атомно-силового микроскопа. Выделены характерные типы микродоменов в легированных редкоземельными элементами монокристаллах НЛ: микродомены, размером около  $1 \mu\text{m}$ , имеющие гексагональную форму в плоскости перпендикулярной полярной оси  $Z$  с элементами самоорганизации фрактального типа (рис. 39 а). На рис. 39 а отчетливо видно разбиение монокристалла НЛ, легированного  $\text{Gd}$ , на наноструктурные слои в направлении перпендикулярном полярной оси  $Z$ ; клиновидные домены (рис. 39 б); «пальцевые» домены с ориентацией области домена вдоль направлений  $Y$ , образующих самоподобные доменные микроструктуры фрактального типа (рис. 38). Кроме того, в монокристаллах ниобата лития, легированных РЗЭ, на отрицательных доменных стенках доменов РДС (рис. 35) после травления регистрируются периодические наноразмерные структуры с шагом от  $\sim 10$  до  $100$

нм. Причем периодическое разбиение происходит как в направлении параллельном, так и в направлении перпендикулярном полярной оси кристалла. Таким образом, в кристалле возникают периодические объемные структурные образования объемом в несколько сотен элементарных ячеек (рис. 40). Очевидно, что образование таких периодических наноструктур так прямо не связано с ростовыми процессами, как это имеет место для РДС, формирующихся на основе вращательных полос роста. Такие структуры, конечно, не являются доменными в общепринятом смысле. Вероятно, появление подобных структур обусловлено упорядочением кластеров, образующихся на основе комплексов собственных и примесных дефектов при кристаллизации в нестационарных тепловых условиях. Но границы между их отдельными элементами, по-видимому, обладают зарядом, по крайней мере, в неравновесных условиях (например, в условиях травления или нагрева кристалла). В противном случае они не проявлялись бы в процессе травления.

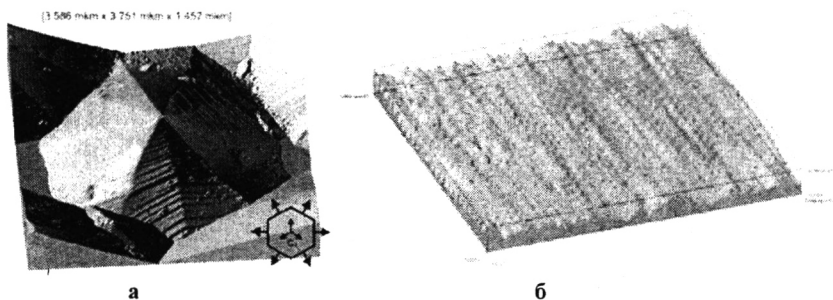


Рис. 39. Изображение микродоменов в легированных РЗЭ кристаллах НЛ: а - гексагональный микродомен размером 1.6 мкм на плоскости Z НЛ ( $\text{LiNbO}_3$ ; Gd,  $[\text{Gd}] = 0.44$  мас. %); б - клиновидные наноразмерные (порядка 100 нм) домены, в области расположения периодической доменной структуры в плоскости Z НЛ ( $\text{LiNbO}_3$ ; Er,  $[\text{Er}] = 2.77$  мас. %).

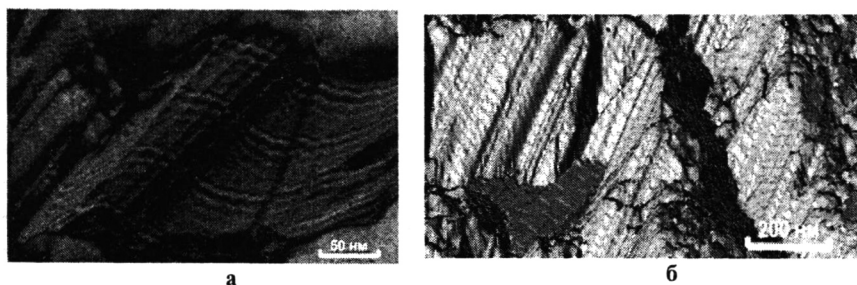


Рис. 40. Периодические наноразмерные структуры фрактального типа, регистрируемые на отрицательной доменной стенке домена РДС в монокристалле НЛ  $\text{LiNbO}_3$ : Gd ( $[\text{Gd}] = 0.44$  мас. %). Изображение получено с помощью атомно-силового микроскопа СММ-2000.

Методами спектроскопии КРС показано, что в катионной подрешетке легированного кристалла НЛ формируется сверхструктурная подрешетка кластерных дефектов размерами в несколько периодов трансляции. В легированных РЗЭ кристаллах НЛ, выращенных в условиях далеких от термодинамического равновесия, формируются периодические структуры фрактального типа в области масштабов  $\sim 1 \text{ nm} - 100 \text{ }\mu\text{m}$ . Были исследованы особенности электрофизических характеристик легированных РЗЭ монокристаллов НЛ с периодическими микро- и наноструктурами. Изучены статические и динамические пьезоэлектрические, диэлектрические свойства и проводимость в температурной области 300 – 400 К и широком диапазоне частот. Наблюдаемые аномалии диэлектрических свойств и проводимости (рис. 41 и 42) хорошо соотносятся с процессами в электронной подсистеме кристалла. Предложено объяснение причин неустойчивости электрофизических и оптических характеристик легированных кристаллов НЛ в области температур 300-400К. Аномалии различных физических свойств в ниобате лития при 300-400 К связаны со сменой механизма электронной проводимости в монокристаллах НЛ с развитой микро- и наноструктурой фрактального типа. Конкретные же величины наблюдаемых аномалий и кинетика происходящих процессов определяются, по-видимому, соотношением плотностей состояний низко- и глуболежащих центров захвата и реальной структурой образцов.

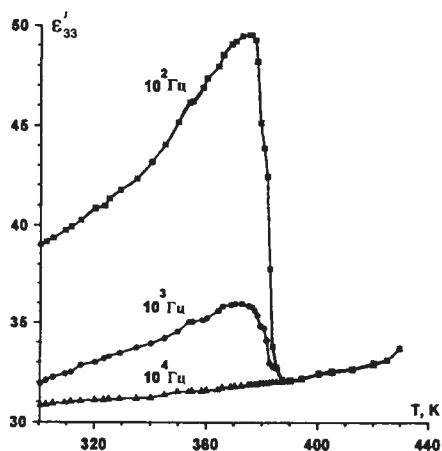


Рис. 41. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  (0.44 мас.%, z - ориентация) на фиксированных частотах.

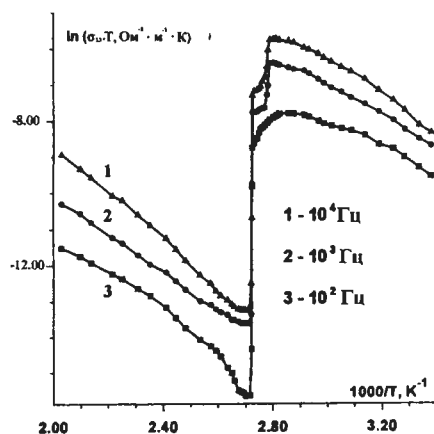


Рис. 42. Температурная зависимость удельной проводимости кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  (0.44 мас.%, z - ориентация) на фиксированных частотах.

Впервые показано, что при нагреве образцов монокристаллов НЛ, легированных  $\text{Gd}^{3+}$ , до температуры  $T_0 \sim 340 \text{ K}$  величина пьезомодуля  $d_{33}$  имеет малые значения, определяемые слабой естественной униполярностью. В температурной области выше

$T_0$ , соответствующей обнаруженным аномалиям диэлектрических свойств и проводимости, наблюдается скачкообразное увеличение пьезомодуля  $d_{33}$  до значений, характерных для монокристалла НЛ (рис. 43). Это может служить основой для разработки процесса низкотемпературной монокристаллизации монокристаллов НЛ при их легировании определенным набором примесей. Резкое увеличение пьезомодуля  $d_{33}$  в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  сопровождается существенным изменением приповерхностного микрорельефа травления, связанного с РДС. В образце  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  (исследован при помощи атомно-силового микроскопа СММ-2000) до проведения температурных измерений, обладающем лишь слабой естественной униполярностью, замечен микрорельеф с отчетливо выделенным направлением, выявляющий тонкие особенности РДС. Для образца протравленного сразу же после проведения диэлектрических измерений (при  $T > 340\text{K}$ ), обладающего величиной пьезомодуля  $d_{33} \approx (11-12) \cdot 10^{-12}$  Кл/Н, такой микрорельеф практически отсутствует. Этот эксперимент является прямым доказательством перестройки доменной структуры в монокристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  в области температур, близких к  $T_0$ .

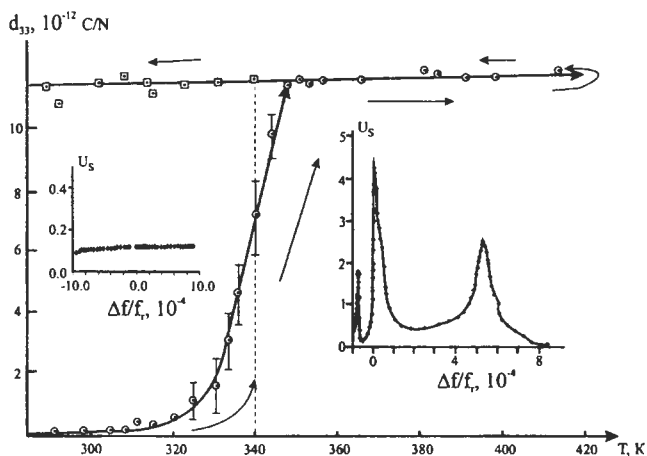


Рис. 43. Температурная зависимость величины статического пьезомодуля  $d_{33}$  кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  (0.44 мас.%, z-ориентация); на врезках - частотные зависимости сигнала пьезорезонанса при температурах  $T < T_0$  и  $T > T_0$ .

В главе 11 также исследованы диэлектрическая нелинейность, спектральные характеристики и процессы монокристаллизации полидоменных монокристаллов ТЛ. При измерении диэлектрической нелинейности полидоменного образца ТЛ по третьей гармонике впервые установлено наличие двух максимумов - низкотемпературного и высокотемпературного. Появление высокотемпературного максимума обусловлено общей нелинейной зависимостью индуцированной поляризации от поля. "Аномальный" вклад, существующий только в сегнетофазе и связанный с низкотемпературным пиком



диэлектрической нелинейности по III гармонике, обусловлен существованием спонтанной поляризации ( $P_s$ ) и динамикой доменных границ, т.е. эффектами переключения части объема образца в электрическом поле (рис. 44 а).

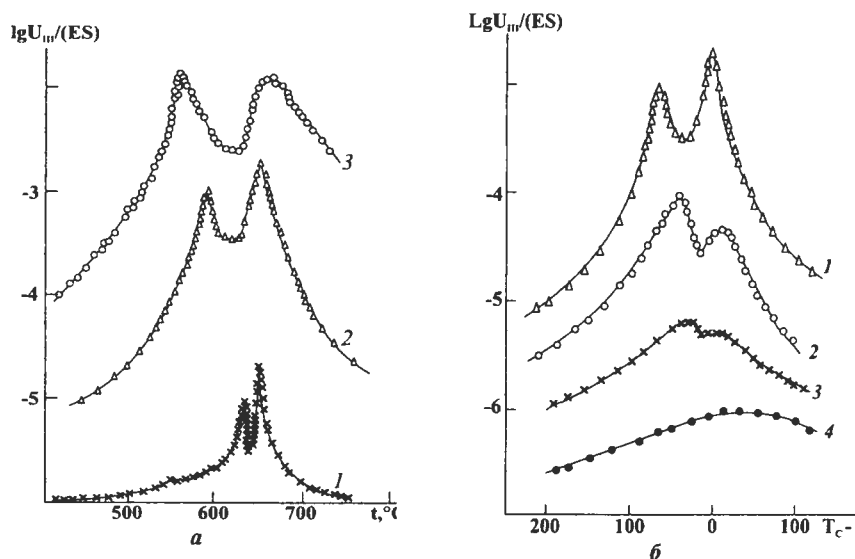


Рис. 44. Температурные зависимости амплитуды III гармоники полидоменного монокристалла танталата лития: а - при  $E_{izm} = 5$  (1), 50 (2) и 100 В/см (3); б - в различных смещающих полях при  $E_{izm} = 50$  В/см (4) ( $E_{см} = 0$  (1), 250 (2), 500 (3), 1000 В/см (4)).

Приложение внешних смещающих полей подавляет "аномальную" диэлектрическую нелинейность полидоменных образцов, что соответствует переходу кристалла в монодоменное состояние (рис. 44 б). Измерения, проведенные на монодоменных образцах, также показали отсутствие низкотемпературного пика амплитуды III гармонике. Таким образом, экспериментальные результаты однозначно свидетельствуют о связи "аномального" вклада в диэлектрическую нелинейность с процессами переключения в измерительном поле. Исследование электрофизических свойств и релаксации спонтанной поляризации в широкой области температур вблизи фазового перехода в ПЭ фазу полидоменных монокристаллов ТЛ позволили выяснить условия получения устойчивого монодоменного состояния, отработать воспроизводимые режимы монодоменизации. Сравнительное изучение спектров КРС поли- и монодоменных образцов позволило оценить степень полидоменности кристаллов по относительной интенсивности, запрещенных и разрешенных для полностью монодоменного кристалла в данной геометрии рассеяния линий КРС (рис. 45). Это служит достаточно надежным методом контроля степени полидоменности кристаллов.

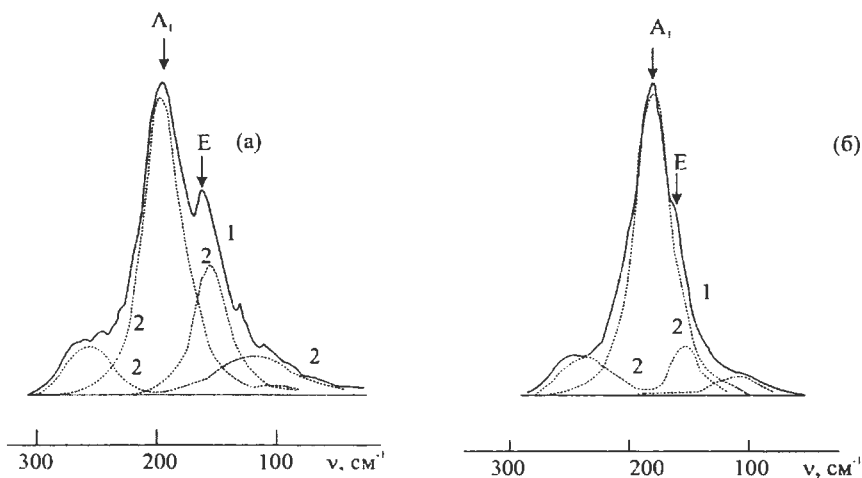


Рис. 45. Экспериментально наблюдаемые (1) и обработанные на ЭВМ (2) контуры линий КРС кристалла ТЛ различной степени монокристалличности (а – полидоменный кристалл –  $I(A_1)/I(E) = 2.98$ ; б – кристалл, подвергнутый монокристаллизации электрическим полем –  $I(A_1)/I(E) = 11.58$ ).

Проведенные исследования позволили разработать технологические режимы монокристаллизации монокристаллов ТЛ различного размера и кристаллографической ориентации. Технология запатентована, внедрена и использована в производстве монокристаллов ТЛ.

### Выводы

1. Установлены механизмы твердофазного взаимодействия и определены технологические режимы синтеза индивидуальных соединений ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ) и твердых растворов  $\text{LiTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  и  $\text{NaTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  со структурами перовскита и псевдоильменита. Разработаны технологические режимы синтеза гранулированной шихты ниобата и танталата лития с высоким насыпным весом. Разработаны технологические подходы к получению соосажденных пентаоксидов  $\text{Nb}_{2(1-y)}\text{Ta}_y\text{O}_5$ . Определены технологические режимы получения высокоплотных керамических образцов, исследованных твердых растворов, с равномерной микроструктурой.

2. Установлено влияние изовалентного замещения в подрешетках щелочного металла и ниобия и тантала твердых растворов  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  на параметры фазовых переходов, тип электрического упорядочения, величину спонтанной поляризации, электропроводность, симметрию и параметры элементарной ячейки. Показано, что процессы структурного упорядочения в катионных подрешетках твердых растворов отвечают за образование керамических материалов с кросс-эффектами, обладающих сегнетоэлектрическими, суперионными и полупроводниковыми

свойствами. В твердых растворах с кросс-эффектами наблюдается эффект положительного температурного коэффициента сопротивления, обусловленный взаимодействием процессов электронного и ионного транспорта.

3. Показано, что термобарическая обработка существенно влияет на взаимную растворимость компонентов в системе ограниченных твердых растворов  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ , а также на микрооднородность и электрофизические параметры. Показано, что твердые растворы высокого давления обладают высокими значениями ионной проводимости и малыми энергиями активации ( $\sim 0.2$  эВ). Причем, состояние с суперионной проводимостью наблюдается уже в области температур ( $\geq 550$  K), что на 150 градусов ниже, чем состояние с суперионной проводимостью в твердых растворах нормального давления.

4. Показано, что обработка концентрированными световыми потоками керамики на основе пентаоксидов тантала и ниобия приводит к образованию микро- и наноструктур фрактального типа, демпфирующих тепловое расширение, что позволяет создавать конструкционные материалы со сверхвысокой стойкостью к тепловым ударам.

5. Показано, что получение абсолютно бесцветных (water white) монокристаллов ниобата лития возможно при использовании смеси шихты, синтезированной из пентаоксидов ниобия, произведенных с помощью разных экстрагентов: амидов карбоновых кислот и циклогексана. Сравнительные исследования монокристаллов, выращенных из одного типа шихты и из смеси, показали существенно более высокую оптическую однородность и стойкость к оптическому повреждению, более широкое окно оптической прозрачности у монокристаллов, выращенных из смеси шихты.

6. Исследованы процессы формирования доменной структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{PЗЭ}$ , выращенных в различных условиях. Предложены технологические условия получения:

а) монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{PЗЭ}$  с предсказуемо изменяемым или стабильным шагом периодической доменной структуры;

б) монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{PЗЭ}$  с однородным распределением примеси и отсутствием периодических доменных структур.

7. Установлено, что примесные катионы с ионными радиусами, близкими к радиусам основных катионов ( $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$ ) и зарядами промежуточными зарядам основных катионов ( $1 < Z < 5$ ) в области сравнительно малых концентраций (десятые и сотые доли мас.%) оказывают упорядочивающее воздействие на катионную подрешетку конгруэнтного кристалла ниобата лития. Это приводит к улучшению оптических свойств, в частности, к понижению эффекта фоторефракции. При этом весьма существенное влияние на оптическую однородность и лазерную прочность монокристаллов оказывает способ легирования.

8. Показано, что при неравновесной кристаллизации расплава ниобата лития происходит образование сложных микро- и наноструктур фрактального типа. В монокристаллах ниобата лития, легированных лантаноидами, на отрицательных доменных стенках доменов регулярной доменной структуры регистрируются периодические наноразмерные структуры с шагом от  $\sim 10$  до 100 нм. Периодическое разбиение происходит как в направлении параллельном, так и в направлении перпендикулярном полярной оси кристалла. Таким образом, в кристалле возникают

периодические объемные структурные образования объемом в несколько сотен элементарных ячеек.

9. Показано, что причины неустойчивости электрофизических и оптических характеристик легированных кристаллов ниобата лития в практически значимой области температур (300-400К) связаны со сменой механизма электронной проводимости в монокристаллах. При нагреве до температуры  $T_0 \sim 340$  К образцов монокристаллов ниобата лития, легированных  $Gd^{3+}$ , величина пьезомодуля  $d_{33}$  скачкообразно увеличивается до значений характерных для монокристалла ниобата лития. Это может служить основой для разработки процесса низкотемпературной монокристаллизации монокристаллов ниобата лития при их легировании определенным набором примесей.

10. Исследование электрофизических свойств и релаксации спонтанной поляризации моно- и полидоменных монокристаллов танталата лития позволили выяснить условия получения устойчивого монокристаллического состояния и разработать технологические режимы монокристаллизации.

### **Список основных публикаций по теме диссертации**

#### **Монографии**

1 Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: синтез, исследование структурного упорядочения и физических характеристик. Санкт-Петербург. Наука. 302 с. 2001. 2002 (переиздание).

2 Калинин В.Т., Палатников М.Н., Сидоров Н.В. Ниобат и танталат лития: фундаментальные аспекты технологии. Апатиты. 2005. 108 с.

3 Комбинационное рассеяние света – 80 лет исследований - Сидоров Н.В., Чуфырев П.Г., Палатников М.Н., Яничев А.А., Калинин В.Т. Исследование разупорядочения структуры в кристаллах и керамиках со структурой кислородно-октаэдрического типа и общей формулой  $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$  по спектрам КРС. с. 100-111: Коллективная монография, ред. В.С. Горелик. – Москва: ФИАН РАН. 2008. – 604 с.

4 Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Палатников М.Н. Диэлектрические кристаллы. Симметрия и физические свойства. Под ред. академика В.Т. Калиникова. Изд-во КНЦ РАН. Апатиты. 2010. Т.1 203 с., Т.2 175 с.

#### **Обзор**

Kalinnikov V.T., Palatnikov M.N., Sidorov N.V. New Approaches to the Technology of High-Quality Lithium Niobate and Lithium Tantalate Single Crystals//Russian Journal of Inorganic Chemistry. V. 48. №. 1. 2003. P. 1-31.

#### **Патент**

Пат. 2 382 837 РФ, МПК С30В 33/04, 29/30 (2006.01). Способ поляризации монокристалла танталата лития / Бирюкова И.В., Палатников М.Н., Калинин В.Т.; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук. - № 2008147172/15; заявл. 28.11.08; опубл. 27.02.10, Бюл. № 6.

## Статьи

- 1 Агулянский А.И., Серебряков Ю.А., Палатников М.Н., Агулянская Л.А., Балабанов Ю.И. Исследование взаимодействия гидроокиси тантала с карбонатом лития//ЖОХ. т. 55. № 9. 1985. с. 1923-11926.
- 2 Агулянский А.И., Серебряков Ю.А., Палатников М.Н., Коробейников Л.С., Балабанов Ю.И., Агулянская Л.А., Калинин В.Т. Твердофазный синтез метатанталата лития//Неорганические материалы. Т. 23. № 3. 1986. С. 471-473.
- 3 Palatnikov M., Voloshina O., Serebryakov Yu., Kalinnikov V., Bormanis K., Stefanovich S. Phase transitions in ferroelectric solid solutions of  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  (LNTN)/Ferroelectrics. 1989. V. 90. P. 177-182.
- 4 Palatnikov M.N., Borman K.J., Samulyonis V., Serebryakov Yu.A., Kalinnikov V.T. Coexistence and evolution of the polar phase in  $\text{NaNbO}_3$  solid solutions//Actual physical and chemical problems of ferroelectrics. 1991. V. 559. – Riga: Univ. of Latvia.
- 5 Palatnikov M.N., Serebryakov Yu.A., Kravchenko O.E., Kalinnikov V.T. Peculiarities of dielectric properties of  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  solid solutions//Ferroelectrics. 1992. V. 131. P. 227-232.
- 6 Palatnikov M., Sandler V., Serebryakov Yu., Rogachev D., Voloshina O., Kalinnikov V. Fast ionic transport in  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  (LNTN) ferroelectric solid solutions//Ferroelectrics. 1992. V. 131. P. 293-299.
- 7 Палатников М.Н., Сандлер В.А., Серебряков Ю.А., Рогачев Д.Л., Калинин В.Т. Литиевые суперионные проводники на основе сегнетоэлектрических твердых растворов  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ //Неорганические материалы. Т. 28. № 9. 1992. С. 1995-1998.
- 8 Серебряков Ю.А., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Пахомовский Я.А., Лебедь В.В., Савченко Э.Э. Влияние примесей на упорядоченность структуры монокристаллов  $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ //Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 9. С. 1988-1994.
- 9 Сидоров Н.В., Серебряков Ю.А., Палатников М.Н., Мельник Н.Н. Особенности структурного упорядочения и сегнетоэлектрические свойства твердых растворов  $\text{LiTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ //Физика твердого тела. 1995. Т.37. № 11. С. 3477-3486.
- 10 Палатников М.Н., Сандлер В.А., Серебряков Ю.А., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Особенности диэлектрических и спектральных характеристик полидоменных монокристаллов танталата лития//Неорганические материалы. 1995. Т. 31. № 1. С. 96-102.
- 11 Serebryakov Yu., Sidorov N., Palatnikov M., Lebedeva E., Kalinnikov V. The influence of  $\text{Mg}^{2+}$   $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Ta}^{5+}$  admixtures on cation structural ordering in lithium niobate crystals//Ferroelectrics. 1995. V.167. P.181-189.
- 12 Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Sandler V.A., Serebryakov Yu.A., Kalinnikov V.T. Dielectric and spectral characteristics of lithium tantalate polidomain crystals//Ferroelectrics. 1996. V.175. P. 183-191.
- 13 Sidorov N., Palatnikov M., Serebryakov Yu., Melnik N., Rogovoi V. Structural ordering and ferroelectric properties of  $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$  solid solutions//Ferroelectrics. 1996. V.188. P. 31-40.
- 14 Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Стефанович С.Ю., Калинин В.Т. Особенности диэлектрических свойств и упорядочение в сегнетоэлектрических твердых растворах на основе ниобата натрия//Неорганические материалы. 1997. Т. 33. № 9. С. 1135-1142.

15 Ryba-Romanowski W., Golab S., Dominiak-Dzik G., Palatnikov M., Sidorov N., Kalinnikov V.T. Influence of temperature on the optical properties of  $\text{LiTaO}_3\text{:Cr}$ //Appl. Phys.Lett. 70(19). 1997. P. 2505- 2507.

16 Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинин В.Т. Структурное упорядочение и комбинационное рассеяние света в сегнетоэлектрических кристаллах ниобатов-танталатов щелочных металлов переменного химического состава. Труды III Межд. конф. "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение". 1997. Т.1. Александров. ВНИИСИМС. С.375-411.

17 Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Стефанович С.Ю., Калинин В.Т. Дефектная структура и особенности фазовой диаграммы ниобата лития. Труды III Межд. конф. "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение". 1997. Т.1. Александров. ВНИИСИМС. С. 349-374.

18 Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинин В.Т. Спектры комбинационного рассеяния света и особенности строения кристаллов ниобата лития//Оптика и спектроскопия. 1997. Т.82. № 1. С. 38-45.

19 Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Серебряков Ю.А., Лебедева Е.Л., Калинин В.Т. Особенности структуры, свойства и спектры комбинационного рассеяния света кристаллов ниобата лития различного химического состава//Неорганические материалы. 1997. Т. 33. № 4. С. 496-506.

20 Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Стефанович С.Ю., Калинин В.Т. Совершенство кристаллической структуры и особенности характера образования ниобата лития//Неорганические материалы. 1998. Т.34. N.8. С.903-910.

21 Golab S., Sokolska I., Dominiak-Dzik G., Palatnikov M., Sidorov N., Biryukova I., Kalinnikov V., Ryba-Romanowski W. Optical absorption and luminescence of  $\text{LiTaO}_3\text{:Cr:Nd}$  crystals//SPIE. V. 3724. 1998. P. 24-27.

22 Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинин В.Т. Фазовые переходы в системе твердых растворов  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ //Неорганические материалы. 1999. Т.35 № 2. С. 213-221.

23 Golab S., Sokolska I., Dominiak-Dzik G., Palatnikov M., Sidorov N., Biryukova I., Kalinnikov V., Ryba-Romanowski W. Optical absorption and luminescence of  $\text{LiTaO}_3\text{:Cr}$  and  $\text{LiTaO}_3\text{:Cr:Nd}$  crystals//Optoelectronics review. 1999. V.7. № 2. P. 145-147.

24 Charnaya E.V., Kasperovich V.S., Palatnikov M.N., Shelyapina M.G., Tien C., Wur C.S. Temperature dependence of the Li Quadrupole constant in  $\text{LiTaO}_3$ //Ferroelectrics. 1999. V.234(1-4). P.223-234.

25 Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Мельник Н.Н., Калинин В.Т. Спектры КР и концентрационные структурные перестройки в системе твердых растворов  $\text{NaTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ //Журнал прикладной спектроскопии. 2000. Т.67. № 2. С.192-198.

26 Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Технология управляемого синтеза монокристаллических и керамических материалов на основе ниобатов-танталатов щелочных металлов//Цветные металлы. 2000. № 10. С. 54-59.

27 Палатников М.Н., Скиба В.И., Сидоров Н.В., Макаров Д.В., Бирюкова И.В., Серебряков Ю.А., Кравченко О.Э., Балабанов Ю.И., Калинин В.Т. Температура Кюри и дефектная структура ниобата лития различного химического состава//Неорганические материалы. 2000. Т.36. № 5. С.593-598.

28 Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Гурьянов А.В., Калинин В.Т.. Аномальный рост униполярности в легированных кристаллах ниобата лития в области температур 300-400К//Физика твердого тела. 2000. Т.42. № 2. С.1456-1464.

29 Раевский И.П., Палатников М.Н., Сандлер В.А., Малицкая М.А. Аномалия электросопротивления в полупроводниковой керамике ниобата-танталата натрия-лития//Письма в ЖТФ. 2000. Т.26. № 8. С.32-36.

30 Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Мельник Н.Н., Калинин В.Т. Концентрационные фазовые переходы и структурное разупорядочение в системе твердых растворов  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ //Журнал прикладной спектроскопии. Т.68. №4. 2001. С. 491-495.

31 Ryba-Romanowski W., Golab S., Dominiak-Dzik G., Palatnikov M., Sidorov N. Influence of temperature on luminescence of terbium ions in  $\text{LiNbO}_3$ //Appl.Phys.Lett. V.78. № 23. 2001. P. 3610-3611.

32 Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Мельник Н.Н., Калинин В.Т. Двухмодовый характер спектра комбинационного рассеяния кристалла ниобата лития//Оптика и спектроскопия. Т.92. №5 . 2002. С. 780-783.

33 Раевский И.П., Ивлиев М.П., Резниченко Л.А., Палатников М.Н., Балконис Л.Е., Малицкая М.А. Кристаллохимические аспекты влияния термодинамической предыстории на вид фазовых диаграмм температура-состав твердых растворов ниобата натрия-лития и ниобата натрия-калия// Журнал технической физики. 2002. Т. 72. № 6. С. 120-124.

34 Palatnikov M., Sidorov N., Bormanis K., Biryukova I., Sternberg A. Optical characteristics of doped lithium niobate crystals//SPIE. V. 5122. 2003. P. 380- 385.

35 Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Bormanis K., Sternberg A. Raman spectra and structural defects of lithium niobate crystals//Ferroelectrics. 2003. V. 285. P. 311-320.

36 Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Golubiatnik N.A., Bormanis K., Kholkin A., Sternberg A. Raman studies of the phase transitions in ceramics of  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$ //Ferroelectrics. 2003. V. 224. P. 221-227.

37 Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В., Чуфырев П.Г., Калинин В.Т. Упорядочение структуры и оптические характеристики легированных монокристаллов ниобата лития//Перспективные материалы. 2003. № 4. С. 48-54.

38 Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Голубятник Н.А., Калинин В.Т. Сегнетоэлектрический фазовый переход в  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  и его проявление в спектре комбинационного рассеяния света//Оптика и спектроскопия. Т.94. № 1. 2003. С. 32-37.

39 Dominiak-Dzik G., Ryba-Romanowski W., Palatnikov M., Sidorov N., Kalinnikov V.T. Dysprosium-doped  $\text{LiNbO}_3$  crystal. Optical properties and effect of temperature on fluorescence dynamics//Molecular structure. V. 704. 2004. P. 139-144.

40 Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Голубятник Н.А. Исследование фазового перехода СЭ-АСЭ в керамическом твердом растворе  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  методом спектроскопии КР//Кристаллография. Т.49. № 4. 2004. С. 739-742.

41 Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Голубятник Н.А., Калинин В.Т., Маврин Б.Н., Асонов В.В., Олехнович Н.М., Радюш Ю.В., Пушкарев А.В. Проявление фазового перехода сегнетоэлектрик-антисегнетоэлектрик в  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  в спектрах комбинационного рассеяния света//Оптика и спектроскопия. Т.97. № 3. 2004. С. 413-419.

42 Радюш Ю.В., Олехнович Н.М., Вышатко Н.П., Мороз И.И., Пушкарев А.В., Палатников М.Н. Структурные фазовые переходы в твердых растворах  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ , синтезированных при высоких давлениях//Неорганические материалы. 2004. Т. 40. № 9. С. 1110-1114.

43 Сидоров Н.В., Чуфырев П.Г., Палатников М.Н., Мельник Н.Н., Железнов Ю.А., Хомич В.Ю. Проявление фоторефрактивного эффекта в спектрах комбинационного рассеяния света кристаллов ниобата лития разного состава//Квантовая электроника. Том. 34. № 11, 2004. С. 71-73.

44 Сидоров Н.В., Чуфырев П.Г., Палатников М.Н., Мельник Н.Н., Калинин В.Т. Спектры комбинационного рассеяния света и фоторефрактивный эффект кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  (чистого и легированного)//Неорганические материалы. Т. 41. № 2. 2005. С. 210-218.

45 Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Biryukova I.V., Kalinnikov V.T., Bormanis K. Optical Properties of Lithium Niobate Single Crystals//Physica Status Solidi (c). 2005. Vol. 2. I. P. 212-215.

46 Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Kalinnikov V.T., Bormanis K. Effect of ionizing radiation on optical properties of lithium niobate single crystals//Ferroelectrics. V.318. 2005. P.113-118.

47 Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Bormanis K. Ferroelectric-antiferroelectric phase transition in  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  ceramics//Ferroelectrics. V.319. 2005. P. 27-34.

48 Олехнович Н.М., Радюш Ю.В., Вышатко Н.П., Мороз И.И., Пушкарев А.В., Палатников М.Н. Температурный гистерезис диэлектрической проницаемости для твердых растворов  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  ( $y > 0.7$ ), синтезированных при высоком и нормальном давлении//ФТТ. 2005. Т. 47. № 4. С. 679 – 685.

49 Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Sidorov N.V., Denisov A.V., Kalinnikov V.T., Smith P.G.R., Shur V.Ya. Growth and concentration dependencies of rare-earth doped lithium niobate single crystals//J.Crystal Growth. V. 291. 2006. P.390-397.

50 Палатников М.Н., Логинов Б.А., Сидоров Н.В., Щербина О.Б., Бирюкова И.В., Ефремов В.В., Шур В.Я., Калинин В.Т. Доменная структура и электрофизические характеристики монокристаллов ниобата лития, легированных Gd и Tm//Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 1. С. 74 - 79.

51 Палатников М.Н., Раевский И.П., Сидоров Н.В., Щербина О.Б., Бирюкова И.В., Ефремов В.В., Калинин В.Т. Позисторный эффект в сегнетоэлектрических твердых растворах  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ //Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 3. С. 330 - 335.

52 Сидоров Н.В., Чуфырев П.Г., Палатников М.Н., Воскресенский В.М., Калинин В.Т. Дефектная структура и оптические свойства номинально чистых монокристаллов ниобата лития//Нові технології: Науковий вісник Кременчуцького університету економіки, інформаційних технологій та управління. №1 (11). 2006. С. 14-21.

53 Сидоров Н.В., Чуфырев П.Г., Палатников М.Н., Калинин В.Т. Дефекты, фоторефрактивные свойства и колебательный спектр кристаллов ниобата лития разного состава//Нано и микросистемная техника. 2006. №3. С.12-17.

54 Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Габриэлян В.Т., Чуфырев П.Г., Калинин В.Т. Спектры комбинационного рассеяния света и дефекты номинально чистых монокристаллов ниобата лития//Неорганические материалы. Т. 43. № 1. 2007. С. 66-73.



55 Palatnikov M., Sidorov N., Bormanis K., Smith P.G.R. Anomalous Behaviour of Periodic Domain Structure in Gd-Doped  $\text{LiNbO}_3$  Single Crystals//Journal of Phys.: Conf. Ser. 2007. V. 93. P. 12-15.

56 Палатников М.Н., Щербина О.Б., Казаков А.А. Влияние условий выращивания на доменную структуру монокристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ //Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 3. С. 360 – 365.

57 Палатников М.Н. Спектральные характеристики и дефектная структура чистых и легированных Mg или Gd монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  при  $\gamma$ -облучении//Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 5. С. 621 – 624.

58 Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Ефремов В.В., Громов О.Г., Радюш Ю.В. Синтез, фазовые состояния и электрофизические свойства твердых растворов высокого давления  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ //Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 11. С. 1375 – 1379.

59 Чуфырев П.Г., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Яничев А.А. Проявление особенностей структуры монокристаллов ниобата лития разного состава в спектрах комбинационного рассеяния света//Оптика и спектроскопия. 2008. Т. 105. № 6. С. 995 – 1001.

60 Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Механизмы твердофазного взаимодействия при образовании твердых растворов  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  со структурой перовскита в системе  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ //Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 7. С. 853-859.

61 Palatnikov M., Sidorov N., Efremov V., Bormanis K., Zauls V. Raman Studies of Structural Phase Transitions in Perovskite ferroelectric Sodium Niobate Solid Solutions//Ferroelectrics. 2008. 367(01). P. 55 - 60.

62 Palatnikov M., Shcherbina O., Biryukova I., Makarova O., Bormanis K., Iskandarov N., Lomachuk Yu., Zubanova M., Mikhailov M., Loginov B. Micro- and Nano-Structures in Single Crystals of Lithium Niobate Containing Lanthanide Admixtures//Integrated Ferroelectrics. V. 102. № 1. 2008. P. 83-91(9).

63 Palatnikov M., Shcherbina O., Biryukova I. and Sidorov N. Research and peculiarities of growth domain structure of  $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$  single crystals depending on growth regimes//Ferroelectrics. 2008. V. 374. P. 41 - 49.

64 Палатников М.Н., Ефремов В.В., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Калинин В.Т. Свойства сегнетоэлектрических керамических твердых растворов  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ //Неорганические материалы. 2009. Т. 45. №12. С.1522- 527.

65 Сидоров Н.В., Яничев А.А., Чуфырев П.Г., Маврин Б.Н., Палатников М.Н., Калинин В.Т. Наведенная лазерным излучением подрешетка микро- и наноструктур в фоторефрактивном монокристалле ниобата лития//ДАН. 2009. Т. 428. № 4. С. 492- 495.

66 Иевлев В.М., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Белоногов Е.К., Костюченко А.В., Сумец М.П. Структура и свойства нанокристаллических пленок  $\text{LiNbO}_3$ //Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т.11. № 3. С. 221-229.

67 Palatnikov M.N., Efremov V.V., Makarova O.V., Bormanis K. Comparative Acoustic and Contact Studies of Elasticity of Ferroelectric  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  Solid Solutions at Nanometer Spatial Resolution//Ferroelectrics. 2009. V. 378(01). P. 31-36.

68 Palatnikov M.N., Shcherbina O.B., Chufyrev P.G., Makarova O.V., Frolov A.A., Pavlikov V.A., Bormanis K. Formation of fractal micro- and nano-structures in ceramic tantalum pentoxide under concentrated flux of light and their effect on thermal expansion //Integrated Ferroelectrics. 2009. V.108. № 1. P. 89-97.

69 Palatnikov M.N., Shcherbina O.B., Sidorov N.V., Bormanis K., Sternberg A. Fractal structures in single crystals of ferroelectric lithium niobate grown under strongly unstable conditions//Integrated Ferroelectrics. V.109. № 1. 2009. P. 27 – 35.

70 Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Efremov V.V., Bormanis K. Dielectric dispersion and ion conductivity in high-pressure  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  solid solutions//Ferroelectrics. 2009. V.391. № 1. P. 91-98.

71 N.V. Sidorov, P.G. Chufyrev, A.A. Janichev, B.N. Mavrin, M.N. Palatnikov, and K. Bormanis. Manifestation of Micro- and Nano- Structures in Raman Scattering of Photorefractive Lithium Niobate Single Crystals//Integrated Ferroelectrics. V.109. № 1. 2009. P. 48 – 54.

72 Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Kalinnikov V.T. The appearance of features of photorefractive  $\text{LiNbO}_3$  single crystals of different composition in Raman spectra//Journal of Rare Metals. 2009. V.28. P. 615-618.

73 Сидоров Н.В., Яничев А.А., Чуфырев П.Г., Палатников М.Н., Маврин Б.Н. Спектры КР фоторефрактивных монокристаллов ниобата лития//Журнал прикладной спектроскопии. 2010. Т.77. №.1. С. 119 – 123.

74 Палатников М.Н., Щербина О. Б., Фролов А.А., Павликов В.Н., Карпец М.В., Макарова О.В. Формирование микро- и наноструктур в керамических  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  под воздействием концентрированного светового потока и их влияние на механизмы теплового расширения//Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 6. С. 761 – 768.

75 Палатников М.Н., Щербина О.Б., Ефремов В.В., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Периодические микро- и наноструктуры в легированных Gd монокристаллах ниобата лития, выращенных в сильно нестационарных условиях//Неорганические материалы. 2010. Т. 46, № 4. С. 479-484.

76 Федорова Е.П., Алешина Л.А., Сидоров Н.В., Чуфырев П.Г., Яничев А.А., Палатников М.Н., Воскресенский В.М., Калинин В.Т. Исследование характера упорядочения катионов в кристаллах ниобата лития разного состава//Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 2. С. 247-252.

77 Палатников М.Н., Щербина О.Б., Сидоров Н.В., Борманис К. Фрактальные микро- и наноструктуры в легированных лантаноидами монокристаллах ниобата лития//Кристаллография. 2010. Т. 55. № 5. С. 859-863.

78 Коханчик Л.С., Палатников М.Н., Щербина О.Б. Периодические доменные структуры, сформированные при выращивании монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , легированных гадолинием//Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010. № 9. С. 42-48.

79 Палатников М.Н., Щербина О.Б., Ефремов В.В., Сидоров Н.В., Салак А.Н. Микроструктура и модуль упругости керамических твердых растворов  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  со структурой типа перовскита, полученных при 6 ГПа// Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 12. С. 1483-1487.

80 Иевлев В.М., Костюченко А.В., Белоногов Е.К., Сумец М.П., Вахтель В.М., Сидоров Н.В., Палатников М.Н. Структура и свойства пленок  $\text{LiNbO}_3$ , полученных методом высокочастотного магнетронного распыления//Перспективные материалы. 2010. № 3. С. 26 – 33.

81 Palatnikov M., Kokhanchik L., Shcherbina O. Investigation of Periodic Domain Structures in  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  Single Crystals//Ferroelectrics. 1563-5112. V. 398. 2010. P. 98 – 107.

82 Палатников М.Н., Сандлер В.А., Ефремов В.В., Сидоров Н.В. Диэлектрические свойства и проводимость сегнетоэлектрических твердых растворов  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ //Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 1. С. 61-68.

83 Палатников М.Н., Щербина О.Б., Сидоров Н.В. Микро- и наноструктуры в легированных лантаноидами монокристаллах ниобата лития, выращенных в сильно нестационарных условиях //Нові технології: Науковий вісник Кременчуцького університету економіки, інформаційних технологій та управління. № 2 (28). 2010. С. 27-31.

84 Щербина О.Б., Палатников М.Н., Сидоров Н.В. Ростовая доменная структура монокристаллов ниобата лития, легированных лантаноидами//Нові технології: Науковий вісник Кременчуцького університету економіки, інформаційних технологій та управління. № 2 (28). 2010. С. 21-26.

85 Сидоров Н.В., Антоньчева Е.А., Сюй А.В., Палатников М.Н. Фоторефрактивные свойства номинально чистых и легированных нелинейнооптических монокристаллов ниобата лития//Нові технології: Науковий вісник Кременчуцького університету економіки, інформаційних технологій та управління. № 2 (28). 2010. С. 32-36.

86 Сидоров Н.В., Сюй А.В., Антоньчева Е.А., Гапонов А.Ю., Евстратова Д.В., Палатников М.Н. Исследование фоторефрактивных свойств кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}$  методами фоторефрактивного и комбинационного рассеяния света//Известия вузов. Материалы электронной техники. 2010. № 6. С. 30-35.

87 Сидоров Н.В., Антоньчева Е.А., Сюй А.В., Палатников М.Н. Фоторефрактивные свойства монокристаллов ниобата лития стехиометрического состава//Кристаллография. 2010. Т. 55. № 6. С. 1079-1084.

Автореферат

**Палатников Михаил Николаевич**

**МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ НА ОСНОВЕ  
СИГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ И  
КЕРАМИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НИОБАТОВ- ТАНТАЛАТОВ  
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С МИКРО- И НАНОСТРУКТУРАМИ**

Технический редактор В.Ю.Жиганов

**Лицензия ПД 00801 от 06 октября 2000 г.**

Подписано к печати 12.01.2011

Формат бумаги 60x84 1/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Гарнитура Times/Cyrillic

Уч.-изд.л. 3.5. Заказ № 1. Тираж 100 экз.

---

*Российская Академия Наук*

Ордена Ленина Кольский научный центр им.С.М.Кирова  
184209, Апатиты, Мурманская область, ул.Ферсмана, 14







102